



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Reaktorwerkstoffe

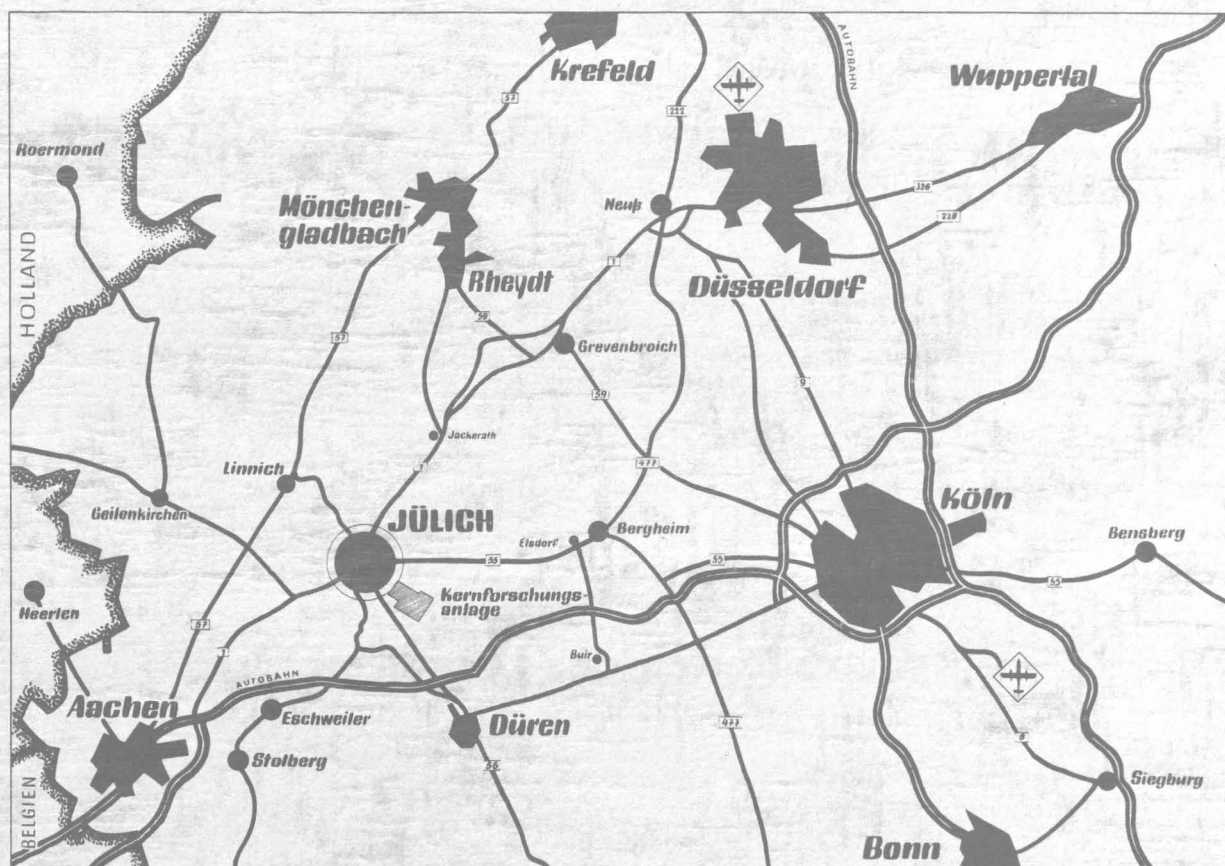
Über die Bildung von U_2C_3 durch Zerfall des Urandicarbides

von

Felix H. Schneider

Jül - 728 - RW
Februar 1971

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 728
 Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 728 - RW

Dok.: Uranium Dicarbides - Decomposition
 Diurantricarbide - Preparation
 Uranium Carbon System - Reaction Mechanisms

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Über die Bildung von U_2C_3
durch Zerfall des Urandicarbides

von

Felix H. Schneider

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

U 82

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Kenntnisstand und Literaturübersicht	3
2.1 Historisches	3
2.2 Das System Uran-Kohlenstoff	4
2.2.1 Phasendiagramm	4
2.2.2 Strukturen der Urancarbide	5
2.3 Reaktionen im System Uran-Kohlenstoff	7
2.3.1 Reaktionstypen	7
2.3.2 Synthetische Reaktion	8
2.3.3 Zersetzungsreaktion und dicarbidische Phasenumwandlung	10
2.3.4 Dicarbidzerfall zu UC und C	12
2.4 Problemstellung	12
3. Experimentelle Untersuchungsmethoden	14
3.1 Probenmaterial	14
3.1.1 Ausgangsmaterial	14
3.1.2 U-C-Legierungen durch Lichtbogenschmelzen	15
3.1.3 Pelletproben	19
3.1.4 Coated Particles mit dicarbidischem Kern	19
3.2 Heiztisch-Mikroskop	20
3.3 Reaktionsglühen	23
3.3.1 Apparatur und Meßtechnik	23
3.3.2 Glühbedingungen	25
3.4 Neutronenbestrahlung	25
3.4.1 Tests im Dounreay-Reaktor	25
3.4.2 Tests im Reaktor MERLIN (FRJ-1) der KFA Jülich	26
3.5 Analytik, Metallographie und Diffraktometrie	27
3.5.1 Chemische Analyse	27

3.5.2	Metallographie	28
3.5.3	Röntgendiffraktometrische Analyse (Eichmessungen)	28
4.	Ergebnisse und Diskussion	35
4.1	Untersuchungen zum Dicarbidzerfall	35
4.1.1	Einführende Versuche	35
4.1.2	Temperaturgrenzen für Umwandlungsreaktionen	39
4.1.3	Versuche zur direkten Beobachtung der Phasenumwandlungen	40
4.1.4	Der mechanische Energiezustand als Einflußfaktor	43
4.1.5	Graphitausscheidungen in Uran-Dicarbiden und Betrachtungen zum Kohlenstoffgehalt	48
4.1.6	Zerfall des U_2C_3 zu UC_2	54
4.1.7	Dicarbidzerfall zu UC und C	56
4.2	Kinetische Untersuchungen zum Dicarbidzerfall	56
4.2.1	Mechanische Aktivierung	57
4.2.2	Oberflächenbildungsarbeit	59
4.2.3	Glühversuche an Granulaten	63
4.2.4	Die U_2C_3 -Bildung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur	65
4.2.5	Formalkinetik und Aktivierungsenergie	68
4.2.6	Vergleich zwischen chemischer und mechanischer Aktivierung	71
4.3	Einflußgrößen auf den Dicarbidzerfall	72
4.3.1	Neutronenbestrahlung	72
4.3.2	Sauerstoffkontamination	80
4.3.3	Stickstoffkontamination	82
4.4	U_2C_3 -Bildung nach der synthetischen Reaktion	85
4.4.1	Der Bereich zwischen $UC_{1,5}$ und UC_2	86
4.4.2	Einfluß von gelöstem Stickstoff	90
4.4.3	Überstöchiometrisches Monocarbid	92

4.5	Mechanismus der U_2C_3 -Bildung	94
4.5.1	Gittergeometrische Beziehungen	94
4.5.2	Erfüllung der Geometriebedingungen	98
4.5.3	Diskussion kinetischer Vorgänge	101
5.	Zusammenstellung der Ergebnisse und vergleichende Diskussion mit den Aussagen der Literatur	105
6.	Zusammenfassung der Arbeit	108
7.	Literaturzusammenstellung	109

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Urancarbide haben als Kernbrennstoffe wegen ihrer hervorragenden Eigenschafts-Kombination besondere Attraktivität gewonnen: sie weisen sowohl metallische Wärmeleitungseigenschaften als auch hohe Schmelzpunkte auf.

Ihr Einsatz ist jedoch auf gas- und flüssigmetallgekühlte Reaktorkonzepte beschränkt, da wegen der hohen Oxidations- und Korrosionsanfälligkeit eine Verwendung in wassergekühlten Reaktoren nicht in Frage kommen kann.

Für natriumgekühlte schnelle Brut-Reaktoren kann Uranmonocarbide in Form von U, Pu -Mischcarbide-Pellets eingesetzt werden, wobei die Forderung nach stöchiometrischer Zusammensetzung (4,8 Gew.-% C) einzuhalten ist:

- im unterstöchiometrischen Fall besteht die Gefahr, daß mit dem Hüllmaterial niedrig schmelzende intermetallische Verbindungen (UFe_2 , U_6Fe) gebildet werden;
- im überstöchiometrischen Fall wird eine Versprödung des Hüllmaterials infolge der Aufkohlung befürchtet.

In gasgekühlten Hochtemperatur-Reaktoren wird Urandicarbide in Form beschichteter Teilchen (coated particles) verwendet.

Die Forderungen, die an einen idealen Kernbrennstoff gestellt werden, sind bei den Urancarbiden hinsichtlich

- der hohen Wärmeleitfähigkeit
- des hohen Schmelzpunktes
- der hohen Urandichte
- des geringen Absorptionsquerschnittes für den Legierungspartner

maximal erfüllt.

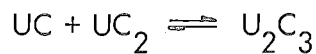
Eine weitere Forderung ist die Phasenstabilität. Phasenumwandlungen während des Reaktorbetriebes sind wegen der damit verbundenen Volumenänderung und erhöhten Spaltprodukt-Freisetzungsrate unerwünscht.

Neben den beiden genannten Carbiden UC und UC_2 existiert noch ein drittes, das Diurantricarbide U_2C_3 (in der Literatur oft als Uransesquicarbide bezeichnet). Dieses tritt bei Kohlenstoffgehalten über 4,8 Gew.-% bei Raumtemperatur neben dem UC als

stabile Phase auf. Durch Schmelz- oder Sinterprozesse gewinnt man zwar im Zusammensetzungsbereich zwischen $UC_{1,0}$ und $UC_{1,9}$ immer nur UC - UC_2 -Gemische, jedoch wandeln sich diese Legierungen bei einer Glühbehandlung in Temperaturbereichen zwischen 1200 und $1700^\circ C$ bzw. $1500^\circ C$ in U_2C_3 um. Da der Kernbrennstoff in Partikeln während des Reaktorbetriebes Temperaturen von $1300^\circ C$ erreichen kann (BÜKER (1)), muß mit einer Phasenumwandlung gerechnet werden.

Es sind zwei Reaktionen bekannt, die zur U_2C_3 -Bildung führen:

1. die in der Literatur als "synthetische Reaktion" bezeichnete Umwandlung



2. die sog. "Zersetzungsreaktion" mit einem Zerfall des Dicarbids nach



Die erste der beiden Reaktionen ist für den System-Bereich um 7 Gew.-% C weitgehend erforscht, obwohl, wie gezeigt wird, einige Angaben der Literatur über die Voraussetzungen der Phasenumwandlung nicht einheitlich sind. Über Untersuchungen zur Kinetik ist bisher nicht referiert worden. In die eigenen Untersuchungen soll das Verhalten des leicht überstöchiometrischen UC einbezogen werden.

Entsprechend der Bedeutung des UC_2 als potentiellern Kernbrennstoff für gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Untersuchungen beim Dicarbid: der Zersetzungsreaktion des Dicarbids zu U_2C_3 und C .

Die Arbeit hat zum Ziel, die Bedingungen für den Ablauf der genannten möglichen Umwandlungsreaktionen im Hinblick auf den Reaktorbetrieb festzustellen und - da die Strukturänderung unerwünscht ist - Möglichkeiten aufzuzeigen, wie eine Stabilisierung der UC_2 -Phase erreicht werden kann.

Die zu untersuchenden Urancarbid-Legierungen werden unter Bedingungen hergestellt, wie sie auch im technologischen Maßstab gegeben sind: durch Schmelzen im Lichtbogenofen bzw. durch Sinterung.

Unmittelbar auf den praktischen Anwendungsfall bezogen ist die Untersuchung von coated particles mit dicarbidischen Brennstoffkernen.

Anm. zur Konzentrationsangabe: w/o = Gew.-%

2. Kenntnisstand und Literaturübersicht

2.1 Historisches

Über ein Carbide des Urans wurde erstmals im Jahre 1896 von MOISSAN (2) berichtet. Er hatte bei einer Reaktion von U_3O_8 und Kohlenstoff im Lichtbogen ein Urancarbid erhalten, dem er die Formel U_2C_3 zuschrieb. Spätere, unter gleichen Bedingungen nachvollzogene Versuche zeigten, daß es sich bei MOISSANs Substanz um UC_2 gehandelt haben muß (3).

Über das Urancarbid UC berichteten LITZ et al. (4) im Jahre 1948 vor der American Chemical Society.

RUNDLE et al. (5) hatten kurz zuvor ihre Ergebnisse der im Rahmen des Manhattan-Projektes durchgeführten Arbeiten veröffentlicht: sie hatten die Carbide UC und UC_2 dargestellt und röntgenographisch die Existenz eines dritten Carbids, des U_2C_3 , gesichert.

Von WILHELM et al. (6) wurden die Urancarbide ebenfalls untersucht und das UC als von kubisch-flächenzentrierter Struktur des NaCl-Typs identifiziert.

Bei KATZ und RABINOWITCH (7) wird ein UC-Diagramm vorgeschlagen, in dem U_2C_3 als Hochtemperaturphase oberhalb $2000^\circ C$ mit einem breiten Löslichkeitsbereich existieren soll.

Die Kristallstruktur des U_2C_3 wurde durch MALLETT, GERDS und VAUGHAN (8) aufgeklärt. Sie fanden U_2C_3 als eine unterhalb etwa $1800^\circ C$ existente kubisch-raumzentrierte Verbindung mit einer dem Pu_2C_3 entsprechenden Struktur.

Die Strukturen des Urancarbides UC und des Diurantricarbids U_2C_3 sind frühzeitig aufgeklärt worden. Dagegen hat die Dicarbid-Struktur im Laufe der Zeit mehrfache Deutungen erfahren.

Als erster hat HÄGG (9) im Jahre 1931 die raumzentrierte tetragonale Struktur des UC_2 beschrieben und sie dem LaC_2 -Typ zugeordnet. Auch spätere Arbeiten verschiedener Autoren (4-8) befassen sich mit der Struktur des Dicarbids.

Umfassende Untersuchungen zum gesamten System Uran-Kohlenstoff wurden zuerst von MALLETT, GERDS und NELSON (10) publiziert, während die oben zitierten Arbeiten sich nur mit der Existenz und Kristallstruktur einzelner Verbindungen befaßt hatten.

MALLET et al. geben dabei auch Hinweise auf praktische Fragestellungen wie z.B. den Abbrand der Graphitelektrode.

2.2 Das System Uran - Kohlenstoff

2.2.1 Phasendiagramm

Für das U-C-Diagramm wurden wegen der Schwierigkeiten bei der exakten Fixierung der einzelnen Phasengrenzen unterschiedliche Formulierungen vorgeschlagen. Bei ACCARY (11) ist die UC_2 -Phase bei Raumtemperatur stabil. LEITNAKER und GODFREY (12) kommen infolge ihrer Beobachtungen zu einem "Quasi-Gleichgewichts"-Diagramm, das zwar zwei Modifikationen des UC_2 unterscheidet, das U_2C_3 jedoch nicht enthält. Aufgrund von Modellbetrachtung kommen die Verfasser zu dem Schluß, daß die Bildung dieser Phase kinetisch behindert sein muß.

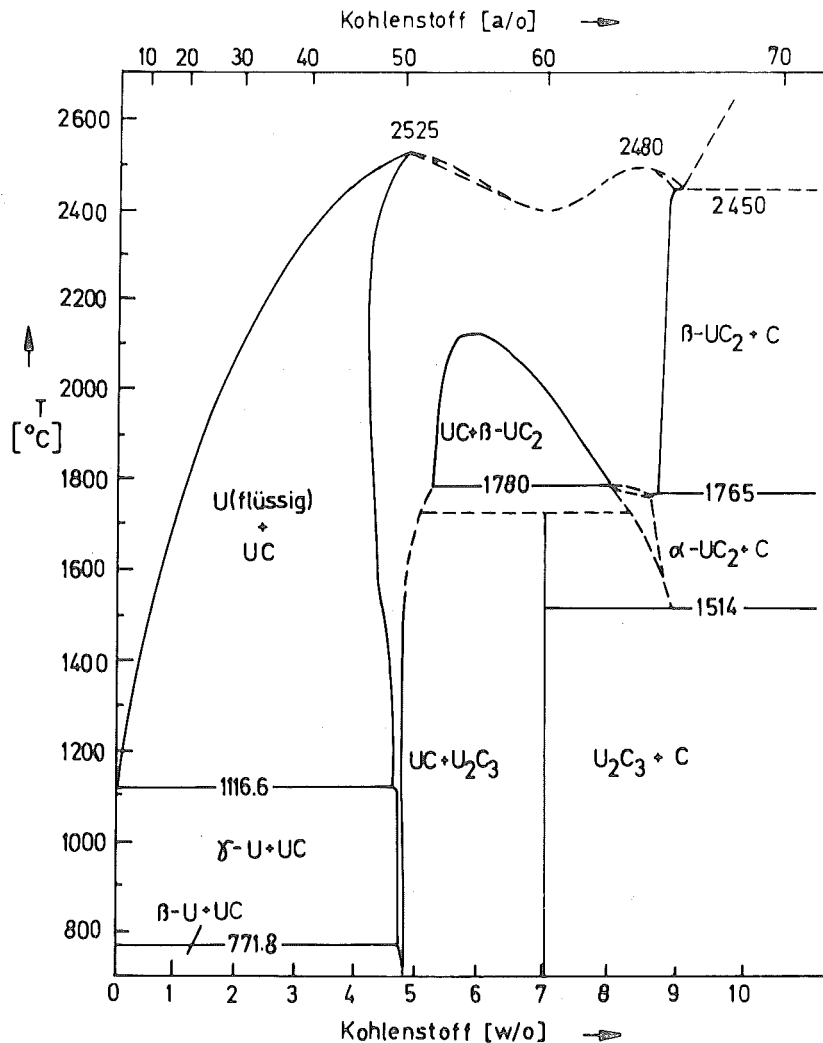


Abb. 1 Phasendiagramm nach STORMS

Gegenwärtig findet man in der Literatur vorherrschend das Phasendiagramm in der von STORMS angegebenen Form (13, 14).

Danach existieren im U-C-System die drei Verbindungen UC, U_2C_3 und UC_2 . UC ist stabil von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt. Das U_2C_3 ist eine bei Raumtemperatur stabile Phase mit einem Kohlenstoffgehalt von 7,03 %. Sie zerfällt bei 1730°C peritektoid in UC und UC_2 .

Aufgrund der Tatsache, daß eine Widmannstättenstruktur in dem aus der Schmelze abgeschreckten Material erkennbar ist, man das U_2C_3 jedoch nie beobachten konnte, war früher angenommen worden (5, 6) daß U_2C_3 nur als Hochtemperatur-Phase existiere. MALLETT et al. zeigten (8), daß die tatsächliche Situation umgekehrt ist: U_2C_3 bildet sich bei niedrigeren Temperaturen.

UC_2 ist stabil von 1500°C bis zum Schmelzpunkt. Bei 1765°C tritt eine Modifikationsänderung zum kubischen UC_2 auf. UC_2 wurde niemals mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung beobachtet, sondern die Angaben über das C/U-Verhältnis variieren zwischen 1,84 und 1,96. STORMS stellte bei der Untersuchung der betreffenden Phasengrenze fest, daß bei der eutektischen Temperatur eine Zusammensetzung β - $UC_{1,96}$ und bei der β/α -Umwandlungstemperatur eine solche von β - $UC_{1,89}$ vorliegt. Etwas unterhalb dieser Umwandlungstemperatur soll die Phasengrenze noch weiter zu kleineren C/U-Verhältnissen zurücktreten.

Es ist üblich, trotz dieser Abweichungen von der Stöchiometrie die Dicarbidgephase als UC_2 zu bezeichnen.

2.2.2 Strukturen der Uran-Carbide

Das UC ist kubisch flächenzentriert und dem NaCl-Typ zuzuordnen. Bei niedrigen Temperaturen ist der Zusammensetzungsbereich sehr schmal, dagegen können bei höheren Temperaturen die einfachen C-Atome des C-Gitters durch C_2 -Gruppen ersetzt werden. Daher ist bei Temperaturen über 2125°C auch ein homogener Bereich zwischen $UC_{0,9}$ und $UC_{1,9}$ vorhanden. Die in der Literatur anzutreffenden geringfügigen Differenzen der Werte für den Gitterparameter sind auf den Einfluß von gelöstem Stickstoff zurückzuführen, was von KATSURA (15) experimentell nachgewiesen wurde; ebenso bewirkt gelöster Sauerstoff nach STORMS (14) Veränderungen des Gitterparameters.

Die U_2C_3 -Struktur wurde röntgendiffraktometrisch von MALLETT et al. (8) bestimmt, wobei sich wegen der geringen Streuung der C-Atome nur die Uranpositionen bestimmen ließen. Eine Untersuchung über die Positionen des Kohlenstoff führte AUSTIN (16) neutronendiffraktometrisch durch. Danach ist das U_2C_3 kubisch raumzentriert und isomorph mit Pu_2C_3 , dessen Struktur in einer Arbeit von ZACHARIASEN (17) angegeben wird. Beide Autoren stimmen überein hinsichtlich der Positionen der 16 Metallatome. AUSTIN konnte die Positionen der 24 Kohlenstoffatome mit einem C-C-Bindungsabstand von $1,295 \text{ \AA}$ bestimmen.

Die Struktur des bei Raumtemperatur metastabilen α - UC_2 wurde an abgeschrecktem Material von LITZ et al (4) im Jahre 1948 und von AUSTIN (16) als dem tetragonalen CaC_2 -Typ zugehörig bestimmt. AUSTIN fand für den C-C-Abstand einen Wert von $1,34 \text{ \AA}$. Auch für UC_2 wurde der den Gitterparameter verändernde Einfluß von gelöstem Stickstoff festgestellt (LINDEMER und LEITNAKER (18)).

Die Hochtemperaturmodifikation (β - UC_2) wurden von WILSON (19) und auch von BREDIG (20) aus Hochtemperatur-Röntgendaten bestimmt. WILSON schrieb diese Phase dem CaC_2 -Typ zu; BREDIG dagegen dem FeS_2 -Typ.

Hochtemperatur-neutronen-diffraktometrische Untersuchungen führten BOWMAN et al. (21) bei 1700°C bzw. 1900°C durch. Sie geben ebenfalls eine tetragonale CaC_2 -Struktur für das α - UC_2 an. Die beobachteten C-C-Abstände liegen im Bereich von $1,32 - 1,40 \text{ \AA}$, wenn eine Korrektur für den Effekt der thermischen Bewegung (nach BUSING und LEVI) berücksichtigt wird. Sie stimmen dann gut mit den von AUSTIN bei Raumtemperatur beobachteten Werten überein.

Der Hochtemperaturphase β - UC_2 schreiben BOWMAN et al. nach neueren Untersuchungen jedoch eine NaCl-Struktur zu, in der die C-C-Gruppen ähnlich den C-N-Gruppen des KCN enthalten sind (beschrieben bei ELLIOT und HASTINGS (22)). Für das Verhalten der C-C-Gruppen sind zwei mögliche Fälle diskutiert worden:

- a: das Modell der freien Rotation, für die C-N-Gruppen von COOPER (1922) angegeben und von PAULING (1930) durch quantenmechanische Rechnungen bestätigt, und
- b: das Modell der C-C-Orientierung in Richtung der Körperdiagonalen, das von BOZORTH (1922) formuliert wurde und zu dem auch FRENKELs Arbeiten (1935) führten.

Aufgrund ihrer Untersuchungen sprechen sich ELLIOT und HASTINGS für das Modell der freien Rotation aus. SEQUEIRA (23) hat später ebenfalls neutronen-diffraktometrische Untersuchungen durchgeführt und gibt an, daß die Ergebnisse keine Aussage zugunsten oder gegen eines der beiden Modelle zulassen.

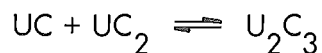
Wenngleich eine endgültige Klärung des Verhaltens der C-C-Gruppen noch aussteht, so ist jedoch die Deutung der β - UC_2 -Struktur als NaCl-Typ in guter Übereinstimmung mit der beobachteten vollständigen Löslichkeit zwischen UC und UC_2 bei höheren Temperaturen.

2.3 Reaktionen im System Uran - Kohlenstoff

Im folgenden wird ein Überblick über jene Arbeiten gegeben, bei denen Umwandlungsreaktionen im U-C-System beobachtet wurden. Neben der U_2C_3 -Bildung ist auch die Umwandlung von kubischem zu tetragonalem UC_2 von Interesse, da damit Eigenschaftsänderungen verbunden sind, die wiederum die Umwandlung des tetragonalen UC_2 zu U_2C_3 beeinflussen. Besondere Beachtung ist den von den einzelnen Autoren angegebenen Umwandlungsbedingungen zu schenken.

2.3.1 Reaktionstypen

Über eine erste systematische Untersuchung von Reaktionen innerhalb des U-C-Systems wurde von MALLETT et al.(8) im Jahre 1951 berichtet. Danach ist die Bildung von U_2C_3 im Bereich zwischen UC und UC_2 nach der synthetischen Reaktion



möglich.

Eine zweite Reaktion, die zur Bildung von U_2C_3 führt, wurde erstmals im Jahre 1961 von CHUBB und PHILLIPS (24) beobachtet. Sie basiert auf dem Zerfall des tetragonalen Dicarbids, und es hat sich hierfür die Bezeichnung "Zerfallsreaktion" durchgesetzt:



Ferner haben RUDY und BENERSOVSKY (25) eine Zerfallsreaktion des Dicarbids ge-

mäß der Gleichung



beobachtet.

Die von WILSON (19) im Jahre 1960 beschriebene und von IMOTO et al (26) näher untersuchte Umwandlung der kubischen Hochtemperaturphase des Dicarbids zum tetragonalen UC_2 ist die letzte der zu betrachtenden Phasenumwandlungen:



2.3.2 Synthetische Reaktion

Über die Existenz dieses Reaktionstyps herrscht bei den verschiedenen Autoren Übereinstimmung.

Im Bereich zwischen UC und " UC_2 " (d.h. 4,8 % C bzw. 8,99 C für $\text{UC}_{1,96}$) sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden, wobei man bei der Betrachtung der Aussagen über die Umwandlungsvoraussetzungen die unterschiedlichen Versuchsbedingungen berücksichtigen muß.

MALLETT et al. (8) haben an Schmelzproben die Bildung von U_2C_3 im Temperaturbereich von 1250 - 1750°C beobachtet. Die bei 1600°C nach 1h gebildete U_2C_3 -Menge ist abhängig von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials: maximale Umwandlung wird bei stöchiometrischer Zusammensetzung ($\text{C/U} = 1,5$) erreicht, jedoch wurde auch dabei in keinem der Fälle hundertprozentige Umwandlung beobachtet. Sowohl UC als auch UC_2 bleiben als Überschußphasen bestehen. In der UC-Matrix sind sämtliche Widmannstättenischen Strukturen verschwunden.

Das U_2C_3 zerfällt bei Glühungen oberhalb 1800°C wieder in UC und UC_2 . Die Verfasser beobachteten folgende Anomalien:

1. es bildet sich kein U_2C_3 , wenn der Ingot direkt aus der Schmelze in einem Temperaturbereich zwischen 1250 - 1800°C über längere Zeit gehalten wird;
2. es bildet sich ebenfalls kein U_2C_3 , wenn die Probe bei 2000°C geglüht, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend auf 1600°C aufgeheizt wird;
3. rasche Umwandlung wird jedoch beobachtet, wenn dem Material zwischen den beiden unter 2. geschilderten Wärmebehandlungen ein "bestimmter Betrag" an mechanischer Energie zugeführt wird.

Es wurden Proben während 30 min unter flüssigem Stickstoff gehalten und anschließend aufgeheizt. Ein Einfluß wurde nicht festgestellt.

WILSON (19) untersuchte Urancarbide mit einer Hochtemperatur-Röntgenkammer. Das Material wurde durch Lichtbogen-Schmelzung unter Helium gewonnen, in Kapillaren gepreßt und im Vakuum bei 1750°C 4 Stunden gesintert.

Die Versuche bestätigten die Aussage von MALLETT et al., daß eine restliche Spannung oder gespeicherte Energie für die Bildung von U_2C_3 erforderlich ist. Ferner wurde beim U_2C_3 -Zerfall (1840°C) die UC_2 -Produktphase als von kubischer Struktur identifiziert. Eine erneute Rückbildung von einmal zerfallenem U_2C_3 wurde nicht beobachtet, was die Bedeutung der gespeicherten Energie unterstreicht.

Im Gebiet zwischen UC und $UC_{1,5}$ wurden beim U_2C_3 -Zerfall unterschiedliche Gitterparameter des UC beobachtet: solange noch U_2C_3 vorhanden ist, stellte WILSON einen kleineren Wert fest als nach vollständigem Zerfall.

CHUBB und PHILLIPS (24) stellten einzelne Schmelzkörper (Stickstoff- und Sauerstoffgehalte je etwa 100 ppm) unter Argon her. Der Einfluß von mechanischer Beanspruchung wurde ausdrücklich ausgeschlossen: trotzdem war bei 1550°C bereits nach einer Stunde die Umwandlung nahezu vollständig abgeschlossen.

Ebenfalls ohne einschränkende Bedingungen wurde die synthetische Reaktion durch Versuche von LEITNAKER und WITTEMAN (27) bestätigt, desgleichen von CHUBB und DICKERSON (28).

Den Einfluß einer Sauerstoffverunreinigung auf die synthetische Reaktion untersuchten HENNEY, LIVEY und HILL (29). Eine Schmelzprobe mit 8,5 % C und 2900 ppm O zeigte bei einer Glühung (1500°C, 74 h) im Vakuum nahezu vollständige Umwandlung zu U_2C_3 . Signifikant ist die Abnahme des Sauerstoffgehaltes in der Produktphase. Eine kaltgepreßte Probe aus (U + C)-Pulver mit 7 %C und 10.000 ppm O enthielt nach einer Glühung bei 1300°C, 70 h zwei Produktphasen: U_2C_3 und UC. Über Kurzzeitglühungen, die einen Vergleich mit den Ergebnissen der oben zitierten Autoren gestatten, wird nicht berichtet.

Zur Frage der Löslichkeit von UO im UC stellten ANSELIN et al. (30) fest, daß bei Anwesenheit von U_2C_3 max. 5 mol-% UO im UC gelöst sein können.

IMOTO et al. (26) berichten über Untersuchungen an kaltgepreßten, bei 2200°C gesinterten und langsam abgekühlten Pellets mit 7,77 und 8,47 % C. Glühungen bei 1400, 1500 und 1600°C über Zeiten von 10, 50 und 100 Stunden zeigten, daß sich in der Anfangsphase der Umwandlung zu U_2C_3 kein freier Graphit bildet, bei Glühzeiten von

100 h jedoch freier Graphit zu beobachten ist. Daraus folgt, daß zuerst die synthetische und danach mit erheblicher Verzögerung die Zersetzungsreaktion abläuft. Ferner konnte gezeigt werden, daß durch ein Abschrecken nach der Sinterung die synthetische Reaktion beschleunigt wird, was auf eine feine Verteilung des UC und die unregelmäßigeren Korngrenzen zurückzuführen ist. Eine stöchiometrische, gepreßte Mischung aus UC- und UC₂-Pulver zeigte sehr rasche Umwandlung. Durch eine Homogenisierung dieser Proben bei 1900°C wurde die synthetische Reaktion dagegen stark gehemmt.

NORREYS, WHEELER und GILLAM (31) untersuchten den Verlauf der synthetischen Reaktion im Bereich zwischen UC und UC_{1,5}: sie verfolgten die Änderung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Glühtemperatur. Die Reaktion beginnt bei 1400°C nach einer Inkubationszeit von 40 min und ist nach 80 min abgeschlossen. Zu beachten ist dabei, daß zur Probenvorbereitung eine mechanische Bearbeitung des Materials erforderlich war. Durch die Tatsache, daß sowohl an homogenisiertem als auch bei nach der Homogenisierung abgeschrecktem Material nach vierstündiger Glühung keinerlei Umwandlung beobachtet wurde, ist die Aussage von der Notwendigkeit mechanischer Beanspruchung zur Einleitung der Reaktion wiederum bestätigt worden.

NICKEL und SAEGER (32) haben Schmelz-Legierungen mit Kohlenstoff-Gehalten im Bereich von UC_{1,5} (6,7 und 7,7 % C) untersucht und bei 1350°C nach 90 min bereits mittlere, nach 3 Stunden starke U₂C₃-Bildung beobachtet.

SEARS und FERRIS (33) berichten über eine Untersuchung des gesamten Bereiches zwischen UC und UC₂ bei Temperaturen zwischen 1275 und 1765°C: ein Einfluß von mechanischer Beanspruchung wurde nicht festgestellt. Beobachtet wurde jedoch, daß die Umwandlung in keinem der untersuchten Fälle (auch nicht, wenn UC_{1,5} eingesetzt wurde !) vollständig ablief, obwohl man 130 Stunden glühte.

2.3.3 Zersetzungsreaktion und dicarbidische Phasenumwandlung ⁽⁺⁾

Die im folgenden referierten Arbeiten sind zum Teil bereits - soweit sie gleichzeitig die synthetische Reaktion behandeln - im vorigen Abschnitt zitiert worden. Auf eine Wiederholung der Angaben zur Probenherstellung wird in diesen Fällen verzichtet.

Die erste Untersuchung über den Bereich des Dicarbids beschrieb WILSON (19). An einer Pulverprobe mit 9,4 % C stellte er zwar den Phasenwechsel vom kubischen

(+) aufgrund des engen Zusammenhanges dieser beiden Fragestellungen in der Literatur werden die Reaktionen gemeinsam referiert.

zum tetragonalen UC_2 fest, jedoch konnte ein Dicarbid-Zerfall nicht beobachtet werden.

Experimentell nachgewiesen wurde die Zersetzungsreaktion erstmals von CHUBB und PHILLIPS (24), jedoch nur bei 1100 und 1200°C und erst nach sehr langen Glühzeiten von 1000 Stunden.

LEITNAKER und WITTEMAN (27) bestätigten den Dicarbidzerfall, fanden die Stabilitätsgrenze jedoch bei 1500°C. Zum gleichen Ergebnis gelangen CHUBB und DICKERSON (28).

HENNEY, LIVEY und HILL (29) schließen eine Umwandlung aus, wenn das UC_2 Sauerstoff enthält: in diesem Falle liegt eine UC_xO_y -Verbindung vor. Infolge des Sauerstoffs wird das chemische Potential des Urans im UC_2 herabgesetzt, so daß die freie Reaktionsenthalpie des UC_2 kleiner ist als die des U_2C_3 und die UC_2 -Phase somit stabilisiert wird. Wenn dagegen dem Sauerstoff Gelegenheit gegeben wird, während der Wärmebehandlung aus dem Gitter zu entweichen – etwa durch Schaffung einer großen Probenoberfläche und Glühung unter Hochvakuum – findet eine Umwandlung statt. Niedriger Sauerstoffgehalt sei die einzige Voraussetzung für die Umwandlung. Die Wirkung der mechanischen Beanspruchung bestehe lediglich darin, die infolge des Sauerstoffgehaltes "vernichtete" Transformationsenergie wieder bereitzustellen.

IMOTO et al. (26) leiten die Bedingung für den Ablauf der Zersetzungsreaktion aus den Unterschieden der kubischen und tetragonalen UC_2 -Phase her. Die tetragonale Phase, die aus der kubischen durch eine diffusionlose, martensitische Umwandlung entsteht, enthält mehr gebundenen Kohlenstoff als die kubische. Daher bilden sich bei Abkühlung auf Raumtemperatur immer UC-Ausscheidungen. Somit beginnt die Dicarbidzerersetzung immer mit einer synthetischen Reaktion.

HENNEY und JONES (34) beschritten bei ihren diffraktometrischen Untersuchungen einen umgekehrten Weg: sie mischten U_2C_3 -Pulver mit 20 % Graphitpulver und erhitzen das Material im Hochvakuum. Das U_2C_3 zerfällt; ab 1680°C überwiegen die UC_2 -Interferenzlinien; bei 1860°C verschwinden die Linien des tetragonalen UC_2 und die der kubischen Phase treten stark hervor.

Bei langsamer Abkühlung, während der die Temperatur bei 1360°C über eine Stunde konstant gehalten wurde, bildete sich kein U_2C_3 zurück.

Die Anomalie in der thermischen Ausdehnung der C-Achse des tetragonalen Gitters (vgl. 4.5.2) könne folgendermaßen erklärt werden: Im Temperaturbereich zwischen 1500 – 1600°C führt die erhebliche Sauerstofflöslichkeit von max. 2 % UO_2 im UC_2

dazu, daß Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt werden.

NICKEL und SAEGER (32) berichten, daß sich bei 1350°C das U_2C_3 erst nach Glühzeiten von 70 h in größerer Menge bildet, nachdem eine Keimbildung an Rissen oder an der Oberfläche stattgefunden hat.

SEARS und FERRIS (33) fanden keine Zerfallsreaktion des Dicarbids. Anscheinend sei das UC_2 thermisch stabiler, als allgemein angenommen werde. Die Feststellung von IMOTO et al., daß die tetragonale Phase mehr Kohlenstoff enthalte als die kubische, wurde bestätigt.

Aussagen über die unterschiedlichen Kohlenstoffgehalte der beiden Phasen finden sich auch bei LAUGIER und BLUM (35). Die Autoren unterscheiden sich von den bisher besprochenen vor allem durch ihre Interpretation des Phasendiagramms im unteren Temperaturbereich: oberhalb $\text{U/C} = 1,5$ geben sie ein Zweiphasengebiet an, in dem U_2C_3 und UC_2 nebeneinander vorliegen. Das bedeutet, daß die Zersetzungsreaktion als nicht existent angesehen wird.

2.3.4 Dicarbidzerfall $\text{UC}_2 \rightleftharpoons \text{UC} + \text{C}$

RUDY und BENESOVSKY (25) untersuchten UC_2 -Schmelzproben, die bei 1900°C 20 h im Hochvakuum homogenisiert wurden. Die Verfasser stellen mit allem Nachdruck fest, daß niemals die Bildung von U_2C_3 beobachtet wurde, was sie aus dem Fehlen von mechanischer Beanspruchung und der stabilisierenden Wirkung von Sauerstoff erklären. Stattdessen fanden sie einen Zerfall des Dicarbids in Monocarbid und Graphit bei Temperaturen unterhalb 1600°C . Oberhalb 1700°C wird die Monocarbidbildung rückgängig gemacht.

NICKEL und SAEGER (32) beobachteten diesen Zerfall an einer Probe mit 8,9% C nach einer Glühung bei 1350°C . Eine Reaktion zwischen dem UC und UC_2 zu U_2C_3 wurde jedoch nicht festgestellt.

2.4 Problemstellung

Die wesentlichen Aussagen der Literatur sind auf einem Übersichtsblatt zusammengestellt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht der Literaturaussagen

Literaturquelle		$UC + UC_2 \rightleftharpoons U_2C_3$		$2 UC_2 \rightleftharpoons U_2C_3 + C$	
Jahr	Verfasser	Temp.	Existenzaussage	Temp.	Existenzaussage
Zitat		°C	Bedingungen, Einflüsse	°C	Bedingungen, Einflüsse
1951 (8)	MALLET GERDS VAUGHAN	1800	Reaktion existent mech.En.beschleunigt Hom. unterdrückt	--	nicht untersucht
1960 (19)	WILSON	1820	R. bedingt existent mech.En.erforderlich	--	Reaktion nicht existent
1961 (24)	CHUBB PHILLIPS	k.A.	R. unbeschränkt existent En.-Einfl.ausgeschlossen	1300	Reaktion existent langsam ablaufend
1962 (27)	LEITNAKER WITTEMAN	1780	R. unbeschränkt existent	1500	Reaktion existent
1962 (28)	CHUBB DICKERSON	1800	R. unbeschränkt existent	1500	Reaktion existent langsam ablaufend
1963 (29)	HENNEY LIVEY HILL	1750	R. bedingt existent O-Gehalt hemmt	1750	R. bedingt existent O-Gehalt hemmt
1963 (25)	RUDY BENESOVSKY	--	R. nicht existent	--	R. nicht existent
1964 (26)	IMOTO/SANO TAKADA et al.	1600	Reaktion existent Inkubationszeit mech.En.beschleunigt	1600 bis 1500	Reaktion existent
1964 (31)	NORREYS WHEELER GILLAM	k.A.	R. bedingt existent mech.En.erforderlich	--	nicht untersucht
1965 (34)	HENNEY JONES	--	nicht untersucht	1680	R. bedingt existent O-Gehalt unterdrückt R.
1968 (32)	NICKEL SAEGER	k.A.	Reaktion existent Hom. ohne Einfluß	k.A.	R. bedingt existent Keimbildg. nur an Rissen
1969 (33)	SEARS FERRIS	1820	R. unbeschränkt existent Einfl.v.mech.En. oder O-Gehalt ausgeschlossen	--	R. nicht existent

Abkürzungen:

R.	Reaktion
mech.En.	mechanische Energie
Hom.	Homogenisierung (2000°C)
k.A.	keine Angaben

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß über die Existenz und den Temperaturbereich der synthetischen Reaktion Übereinstimmung herrscht. Die Beurteilung von mechanischer Beanspruchung als Voraussetzung für den Reaktionsbeginn reichen jedoch von "auf keinen Fall erforderlich" (CHUBB/PHILLIPS, SEARS/FERRIS) über "wenn vorhanden, dann beschleunigte Wirkung" (MALLET et al., WILSON) bis zu "unbedingt erforderlich" (NORRNEYS/WHEELER/GILLAM).

Widersprüchliche Aussagen werden über den Dicarbidzerfall gemacht. In zwei Fällen wird über den hemmenden Einfluß von Sauerstoff berichtet. Angaben über die Folgen von mechanischer Beanspruchung fehlen vollständig. Da die Neutronenbestrahlung im Reaktorbetrieb ein der mechanischen Energiezufuhr vergleichbarer Einfluß ist, wäre dieser Aspekt von großem Interesse. In der folgenden Arbeit wird versucht, die Unsicherheiten über die Existenz des Dicarbiderfalls aufzuklären. Insbesondere wird der Einfluß von mechanischer Energie und von Stickstoff- und Sauerstoffkontaminationen untersucht, um Voraussagen über die mögliche Phasenumwandlung unter Reaktorbedingungen machen zu können.

3. Experimentelle Untersuchungsmethoden

3.1 Probenmaterial

3.1.1 Ausgangsmaterial

Zur Probenherstellung wurde verwendet:

a. Uranmetall

der Fa. NUKEM in nuklearreiner Qualität

Die Scheiben (etwa 3 x 15 x 15 mm) wurden vor dem Schmelzen mit HNO_3 von der Oxidhaut gereinigt, mit dest. Wasser gewaschen und mit Aceton getrocknet.

b. Urandioxid

zur Herstellung von Preßlingen als nuklearreines Pulver der Fa. NUKEM.

Die Zusammensetzung ist mit $\text{UO}_{2,1}$ leicht überstöchiometrisch.

c. Graphit

für das Lichtbogenschmelzen in nuklearreiner Qualität (Fa. RINGSDORFF)

in Form von Stücken (1 x 5 x 5 mm);

für die Pelletpressung in Form von Pulver der gleichen Qualität und Herkunft.

d. Gase

Spezialargon und nachgereinigter Stickstoff der Fa. GRIESHEIM AG mit einem Höchstgehalt an Sauerstoff von $5 \cdot 10^{-4}$ %, ferner Kohlenmonoxid der Fa.

GERLING, HOLZ u. Co, das nach Angabe der Hersteller max. 0,1 % Stickstoff enthält.

3.1.2 U-C-Legierungen durch Lichtbogenschmelzen

3.1.2.1 Schmelzbedingungen

Schmelzlegierungen zur Untersuchung sowohl der synthetischen als auch der Zersetungsreaktion wurden in einem Lichtbogenofen der Firma HERAEUS hergestellt. Das nukleareine Uranmetall und die Graphitscheiben wurden in einem wassergekühlten Kupfer-Knopf-Tiegel unter Verwendung von EK-48 Graphitelektroden der Fa. RINGS-DORFF (Durchmesser 20 mm) zusammengeschmolzen.

Je nach Einsatzmenge (50 - 100 g) war zum guten Durchschmelzen ein Strom von 700 - 1000 A erforderlich. Im Normalfall wurde unter einer Argonatmosphäre von 300 Torr geschmolzen. Die Getterung der Sauerstoff- und Stickstoffverunreinigungen erfolgte durch Vorschmelzen metallischen Zirkoniums. Zum Erreichen einer hohen Homogenität wurden die Proben je nach Größe 5 bis 7 mal gewendet und umgeschmolzen.

Bei der Einwaage war zu berücksichtigen, daß während des Schmelzvorganges die Graphitelektrode abbrennt. Ein Teil setzt sich als Ruß in der Kokille ab, der andere wird von der Probe aufgenommen und erhöht den C-Gehalt.

3.1.2.2 Elektrodenabbrand und Kohlenstoffaufnahme der Schmelze

Untersuchungen zum Elektrodenabbrand und zur Kohlenstoffaufnahme des Schmelzgutes wurden bereits von INANC (36) durchgeführt, wobei einheitlich 100 g-Proben einer annähernd stöchiometrischen UC-Legierung mit einem Strom von 1000 A geschmolzen wurden. Die von INANC graphisch dargestellten Ergebnisse lassen sich mit guter Genauigkeit beschreiben durch die Beziehungen für

- a) den Elektrodenabbrand $E = 0,31 \cdot t - 0,6$ ($t > 2$ min)
- b) die Kohlenstoffaufnahme $A = 0,25 \cdot t - 1,5$ ($t > 10$ min)

wobei die Zeit t in (min) einzusetzen ist und sich der Abbrand bzw. die Aufnahme in (g) errechnet.

Die Geschlossenheit dieser Ergebnisse konnte für das Erschmelzen von UC_2 -Legierungen nicht bestätigt werden. Bei neun Schmelzchargen mit einem Schmelzstrom von etwa 1000 A wurde der Elektrodenabbrand bestimmt, wobei die Elektroden nach jedem Versuch nachgearbeitet wurden, um die gleiche Form und Oberflächenbeschaffenheit zu erreichen.

Die Ergebnisse lassen eine den Schmelzversuchen an stöchiometrischen UC-Legierungen entsprechende Auswertung nicht sinnvoll erscheinen, da die Werte für den Elektrodenabbrand bei annähernd gleichen Bedingungen zwischen 0,5 g und 9 g schwankten. Allgemein kann man lediglich sagen, daß sich der Elektrodenabbrand mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Einwaage erhöht, und daß für UC_2 -Schmelzen mit etwa dem doppelten Abbrand wie beim Erschmelzen von UC zu rechnen ist.

Noch fragwürdiger erscheinen die Aussagen über die Abhängigkeit der Kohlenstoffaufnahme der Schmelze von den Schmelzbedingungen.

Diese Beobachtungen bestätigen die Angaben von MALLETT et al. (8).

Ein gezielter Kohlenstoffgehalt, der auf 0,1 Gew.-% genau der Einwaage entspricht, läßt sich aufgrund der gemachten Erfahrung nur erreichen, wenn mehrere Schmelz-Einsätze mit etwa 0,2 % niedrigerer Kohlenstoffeinwaage erschmolzen werden.

Da eine Kontaminierung des UC_2 -Gitters mit Wolfram unerwünscht war, mußte eine Verwendung von Wolfram-Elektroden ausgeschlossen werden. Nach NORREYS et al. (31) nimmt die Urancarbidschmelze bis zu 1 Gew.-% Wolfram durch Elektrodenabbrand auf.

3.1.2.3 Gezielte Kontamination

Um eine gezielte Stickstoff-Kontamination des Schmelzgutes herbeizuführen, wurde das Schmelzen im HERAEUS-Ofen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zu einer Abschätzung werden die von KATSURA (15) über die Zersetzung des UN im UC-UN-Mischkristall angegebenen Beziehungen für den Zusammenhang von Stickstoff-Partial-

druck und N-Gehalt der festen Phase herangezogen

$$[\text{UN}]_{\text{UC}_{1-x}\text{N}_x} = \text{U} + \frac{1}{2} \text{N}_2$$

$$\frac{1}{2} RT \ln P_{\text{N}_2} = \Delta G_o^B (\text{UN}) - RT \ln a_{\text{U}} + RT \ln x + 6 W (1-x)^2$$

mit a_{U} = Uranaktivität

Für zwei Wertpaare P'_{N_2} , x' und P''_{N_2} , x'' ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen P_{N_2} und x , da die Temperaturen in beiden Fällen gleich T_s sind:

$$P'_{\text{N}_2} / x'^2 = P''_{\text{N}_2} / x''^2$$

NAOUMIDIS (37) bestimmte experimentell, daß bei Lichtbogenschmelzen ein Druck von $P_{\text{N}_2} = 500$ Torr zu einem $x = 0,1$ führt. Schmelzprodukt ist in diesem Falle $\text{U}(\text{CN})$ und UC_2 .

Eigene Schmelzversuche von überstöchiometrischen UC_2 unter Stickstoffpartialdruck führten zu kleineren N-Gehalten des Materials als infolge der obigen Beziehung erwartet wurde (vergl. Abb. 2).

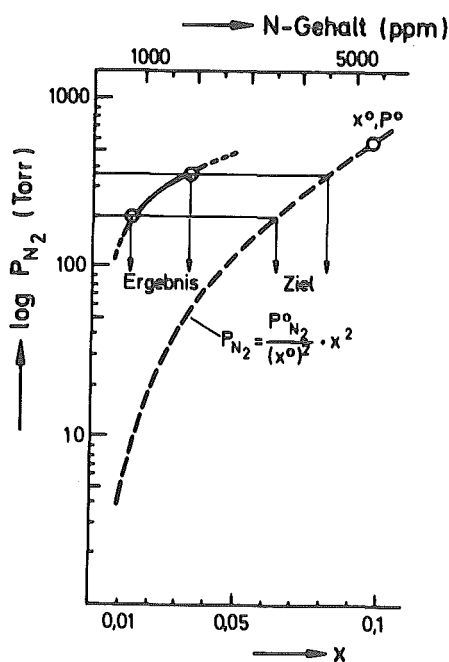


Abb. 2

Schmelzversuche an UC_2 unter Stickstoffpartialdruck

Der Unterschied ist aus der Verschiedenheit des Materials zu erklären. Bei NAOUMIDIS überwiegt anteilmäßig das UC, das eine wesentlich größere Löslichkeit besitzt als das UC₂, das im zweiten Fall die einzige vorhandene Phase darstellt.

Zur Erzielung einer definierten Sauerstoffkontamination wurden zahlreiche Schmelzversuche und Glühungen unter CO-Partialdruck durchgeführt. Die Analyseergebnisse für Proben, die unter gleichen CO-Bedingungen behandelt wurden, brachten keine brauchbare Übereinstimmung der Sauerstoffgehalte. Es ist zu vermuten, daß die Sauerstofflöslichkeit von einer Reihe von Faktoren abhängig ist (C-Gehalt, Badtemperatur, Abkühlbedingungen usw.), die selbst nicht reproduzierbar gehandhabt werden können. Außerdem schwankt der Sauerstoffgehalt in der Probe selbst: bei einer Probe mit 10,4 Gew.-% Kohlenstoff betrug der Sauerstoffgehalt in der Probenmitte 1000 ppm, in der Randzone dagegen 1350 ppm. Es war somit erforderlich, für die Versuchsmaterialien eine Vielzahl von Sauerstoffanalysen durchzuführen.

3.1.2.4 Probenvorbereitung

Zur Gewinnung von brauchbaren Probenstücken für die Reaktionsglühung wurden die Ingots in Stücke von etwa 0,5 cm³ Größe zerschlagen. Ein Teil des Ingots wurde bei 1900°C im Vakuum 4 h homogenisierend geglüht und anschließend zerschlagen. Ferner wurden einzelne Probenstücke der homogenisierenden Glühung unterworfen. Zur Analytik des Probenmaterials vergl. Abschnitt 3.5.

Um eine Hydrolyse oder Oxidation des Probenmaterials zu vermeiden, wurde das carbidische Material unter Xylol aufbewahrt.

Auf die extreme Luftempfindlichkeit von Urancarbid-Proben, in denen die beiden Phasen UC und UC₂ nebeneinanderliegen, weisen PLUCHERY et al. (38) hin. Sie fanden, daß die Korrosionsempfindlichkeit beträchtlich herabgesetzt wird, wenn die Proben einige Stunden bei 600°C im Vakuum wärmebehandelt werden.

Auf eine Wärmebehandlung mußte bei den vorliegenden Untersuchungen verzichtet werden, da damit bereits eine Veränderung im Energiezustand des Ausgangsmaterials herbeigeführt worden wäre.

Durch Verwendung von Xylol, das zuvor über Natrium getrocknet wurde, konnte der Hydrolyseeinfluß gering gehalten werden. Trotzdem wurden bei über längere Zeit (etwa 8 Monate) gelagertem Material zum Teil erhebliche Schäden beobachtet.

Über Korrosionstests von Urancarbiden verschiedener Kohlenstoffgehalte (4,5 bis 9,25 % C) berichten CHUBB und DICKERSON (19). Es werden Meßwerte der Abtragungsgeschwindigkeit für Terphenylgemische, Äthylenglykol und Wasser (60°C) mitgeteilt. Die geringste Korrosionsrate wurde bei Kohlenstoffgehalten von etwa 7 % festgestellt.

3.1.3 Pelletproben

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Pellets (UO₂-Pulver und Graphitpulver) wurde im Turbula-Mischer gemischt, wobei sich die Mengenanteile der Komponenten ergaben aus der Gleichung



Mit Hilfe einer Kniehebelpresse wurde das Pulver zu Pellets von 8 mm Durchmesser und etwa 5 mm Höhe verpreßt. Anschließend wurden die Pellets bei 2100°C im Vakuum 2 h vorreagiert.

Um ein dichtes UC₂-Material zu erzielen, wurden diese vorreagierten Pellets einzeln in Graphitpulver gepackt und bei 2800 unter Argon etwa 15 min geschmolzen. Dadurch konnte vollständiges Durchschmelzen der Pellets erreicht werden.

3.1.4 Coated Particles mit dicarbidischem Kern

Die UC₂-Kerne wurden von der Fa. NUKEM nach dem Granulationsverfahren hergestellt. Dazu wird UO₂- und Graphitpulver gemischt und zwischen Scheiben "gerollt". Dabei bilden sich kleine Kugeln. In Zwischenschritten wird das bereits gebildete Granulat fraktioniert abgesiebt. Die Körner wurden in Graphitpulver bei Temperaturen von über 2600°C zu UC₂ reagiert.

Die Herstellung von Sinterkernen (vom Typ WS) unterscheidet sich insofern, daß die Wärmebehandlung bei 2000°C stattfindet und kein Schmelzen eintritt.

Die UC₂-Kerne wurden in einem Fluidatbett beschichtet ⁺⁾ . Um ihrer Aufgabe als Miniatur-Brennelement zu entsprechen, erhalten die Kerne ein oder mehrere

⁺⁾ Die Beschichtung wurde von der Gruppe Dr. Gyarmaty im IRW der KFA Jülich durchgeführt

Schichten aus Pyrokohlenstoff unterschiedlicher Struktur, was sich durch unterschiedliches Beschichtungsgas (Acetylen bzw. Methan) und Gaskonzentration sowie unterschiedliche Beschichtungstemperaturen erreichen läßt. Im allgemeinen steht bei Reaktortest-Versuchen das Verhalten der Partikel-Schichten im Mittelpunkt des Interesses. Die hier behandelten Untersuchungen der UC_2 -Kerne wurden somit an Material durchgeführt, das unter reaktortechnologischen Bedingungen hergestellt und behandelt wurde. Die Wärmebehandlung während des Beschichtungsvorganges ist als "Vorgeschichte" des Probenmaterials anzusehen, wie etwa eine Homogenisierung.

Die Daten der Wärmebehandlung sind nach (39) in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, wobei die erste Schicht mit Acetylen, die zweite mit Methan als Beschichtungsgas aufgebracht wurde.

Proben- Bezeichnung	Hersteller- Code	Beschichtungs- Temp. (°C)		Beschichtungs- dauer (min)	
		Schicht 1	Schicht 2	Schicht 1	Schicht 2
M1	MAUC 40	1550	1900	190	30
M2	MAUC 42	1550	1900	190	160
M3	MAUC 47	1550	1900	190	300
M4	MAUC 50	1550	1900	180	10
M5	MAUC 52	1550	1900	180	85
M6/M6a	MUC 5	1400	-	60	-
W1	WM 449	1500	1700	11	50
W2	WM 454/1	1500	2030	10	60
W3	WM 454/3	1500	2030	10	168
W4	WM 446/1	1750	2030	5	50
W5	WS 453	1750	2010	5	35

Tab.2 (Bemerkung zur Tabelle: Die Probe M6a wurde in Öl abgeschreckt)

3.2 Heiztisch-Mikroskop

Zur direkten Beobachtung der Phasenumwandlung stand das "Vacutherm" der Fa. Optische Werke C. REICHERT, Wien zur Verfügung.

Das Schemabild (Abb. 3) zeigt die wesentlichsten Teile. Die beiden wassergekühlten und vakuumdicht verbundenen Gehäuseteile sind in die zentrale Ausnehmung des Tisches eines gestürzten Mikroskops eingesetzt. Die Zentralöffnung im Unterteil ist

durch ein Quarzglasfenster abgeschlossen, abgedichtet durch zwei von einem Träger-
ring angepreßte Dichtungen.

Darunter liegt zentriert eine Brücke, in die in einem Quarzring gelagert die Probe
eingesetzt wird. Zwischen die beiden Stromzuführungen werden zwei Heizbleche aus
Molybdän geklemmt, die die Probe umschließen. Von den Heizblechen wird die Wärme
durch Strahlung auf die Probe übertragen.

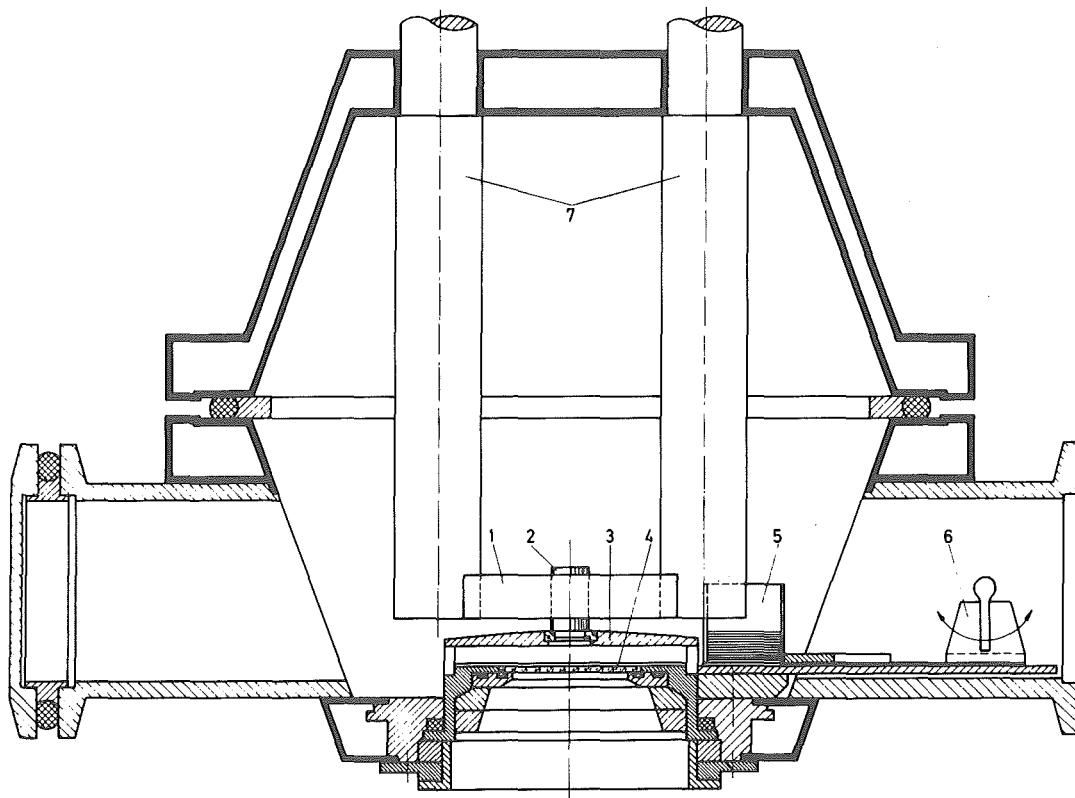


Abb. 3 Schnittschema der Hochtemperatur-Vakuumkammer

1. Heizbleche, 2. Probe, 3. Brücke, 4. Quarzglasfenster, 5. Magazin,
6. Vorschub für Quarzplatten, 7. Stromzuführung

Um eine Beeinträchtigung der Beobachtung durch aufdampfendes Material zu vermeiden, können Quarzplatten aus einem Magazin über das Beobachtungsfenster geschoben werden.

Mit einer Hochvakuumanlage wird die Kammer evakuiert. Die Stromversorgung der Heizbleche erfolgt über einen Niederspannungstransformator.

Vom Hersteller wird als obere Temperaturgrenze 1600°C angegeben, die sich nach

etwa 2 min erreichen lassen soll (40).

Die vom Mikroskophersteller vorgeschriebene Probenform ergibt sich aus den technologischen Forderungen:

- ein zylindrischer Teil, der zur Wärmeaufnahme mit den Heizblechen in Strahlungswechselwirkung tritt,
- eine Bohrung zur Aufnahme der Perle des Thermoelementes,
- ein Bund zur Halterung und
- einer ebenen, geschliffenen Beobachtungsfläche.

Die Probe wird durch einen ultraschallbetriebenen Rüssel unter Verwendung von Benzin aus dem Ingot herausgetrennt. Wegen der Sprödigkeit des Urancarbid ist eine zylindrische Form nur selten zu erreichen. Meist brechen Teile heraus, wodurch die Wärmeübertragung verschlechtert wird.

Wegen des erforderlichen Nachschleifens der Beobachtungsfläche nach jedem Versuch ist es empfehlenswert, den Bund-Ansatz zu vergrößern, um im Schärfenbereich der Mikroskopoptik zu bleiben.

In Abb. 4 ist die verwendete Probengeometrie dargestellt.

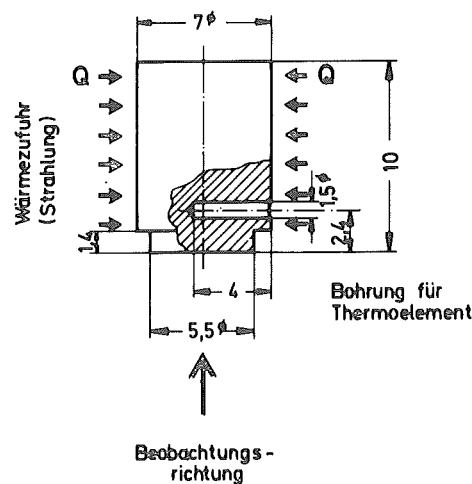


Abb. 4
Probengeometrie für das
Heitzmikroskop

Im folgenden werden die beiden wesentlichsten technischen Schwierigkeiten und die Maßnahmen zu deren Beseitigung mitgeteilt:

- a. Die von der Heizung an das Beobachtungsfenster übertragene Strahlungswärme ist so groß, daß die Abdichtung versagt. Diese Störung läßt sich vermeiden, wenn sowohl über der Probenträgerbrücke als auch unterhalb dieser je ein Strahlenschutzblech aus Tantal eingebaut wird. Ferner wird durch einen Druckluftstrahl ständig

gekühlt.

- b. Zwei Heizbleche sind auf jeder Seite einzuspannen, um eine höhere Heizleistung zu erreichen und ein Durchbrennen der Bleche zu vermeiden.

3.3 Reaktionsglühen

3.3.1 Apparatur und Meßtechnik

- a) Für Langzeitglühungen (d.h. Glühungen über 1 h Dauer) wurde ein Vakuum-Graphitkurzschlußofen der Fa. DEGUSSA verwendet (s. Abb. 5). Im gleichen Ofen wurden die Homogenisierungsglühungen und das Abschrecken von Probenmaterial durchgeführt.

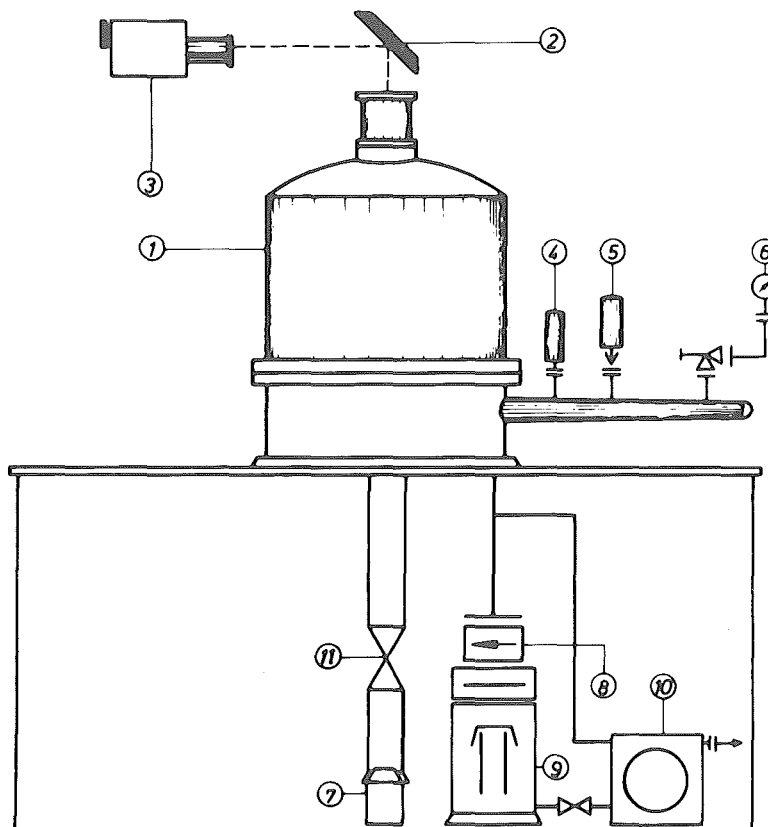


Abb. 5 Schematische Darstellung des Vakuum Graphitkurzschlußofens

1. Rezipient, 2. Spiegel, 3. Pyrometer, 4. Zeigervakuummeter, 5. Anschluß für Combitron, Alphanon und Penning-Manometer, 6. Überdruckmanometer, 7. Ölbad zum Abschrecken des Probenmaterials, 8. Zwischenflansch, 9. Diffusionspumpe, 10. Vorpumpe, 11. Kugelhahn

Im wassergekühlten Rezipient befindet sich das Graphit-Heizelement. Das Probenmaterial wird in einem mit carburiertem Tantalblech ausgekleideten Graphittiegel eingesetzt, wobei sich jede Probe nochmals in separaten Tantaltiegeln befindet, auf die eine Graphitplatte gelegt ist. Der Graphittiegel wird in das Heizelement eingesetzt und der gesamte Heizraum durch eine Graphitplatte abgedeckt. Diese Platte hat eine ausgehalste Bohrung von 6 mm \varnothing , die somit nur etwa 1 ‰ der Fläche des gesamten Strahlungsraumes zur Beobachtung freigibt. Diese Anordnung kann somit als schwarzer Körper angesehen werden.

Für Abschreckversuche wurde eine Kippvorrichtung in den Heizraum eingebaut: die Proben fallen durch einen Graphittrichter in das Ölbad.

Zur Vakuummessung wurden Thermotron, Alpatron und Penning-Meßröhre verwendet.

- b) Kurzzeitglühungen wurden in einem Vakuumofen der Fa. STRÖHLEIN durchgeführt, der eine geringere Aufheizzeit zuläßt. Das Heizprinzip ist dem vorher beschriebenen Ofen analog, ebenso die Anordnung im Heizraum.
- c) Für Glühungen unter gleichzeitiger Pressung stand eine Vakuum-Heißpreßanlage mit Induktionsheizung der Fa. HERAEUS zur Verfügung. Das Probenmaterial wurde in eine Graphitmatrize (Preßfläche 0,5 cm²) mit beidseitigem Graphitstempel eingesetzt und der Druck hydraulisch aufgebracht.

Die Temperaturen wurden in beiden Öfen farb-pyrometrisch (in der Heizpresse zusätzlich mit Thermoelementen) gemessen. Aufgrund der Anordnung der Heizelemente kann der Probenglühraum als Schwarzer Körper angesehen werden, und die Temperatur der Graphitfläche der Proben-Abdeckplatte ist gleich der Probentemperatur.

Verwendet wurde überwiegend ein Präzisions-Glühfadenpyrometer der Fa. PYRO-WERK GmbH, Hannover, in einigen Fällen wurde ein PYROPTO-Teilstrahlungs-pyrometer der Fa. HARTMANN und BRAUN benutzt. Eine Vergleichsmessung der beiden Geräte wurde durchgeführt.

In einer Eichmessung wurde für das System Rezipient-Abschlußscheibe-Spiegel ein über dem Temperaturbereich von 1100°C bis 1900°C nahezu konstanter Verlustfaktor von 3 ‰ der gemessenen Temperatur ermittelt.

3.3.2 Glühbedingungen

Das Probenmaterial wurde bis unmittelbar vor dem Einsatz unter Xylol gehalten. Die Glühöfen wurden jeweils bis auf Vacua von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Torr evakuiert. Danach wurde auf etwa 400°C geheizt, bis die Entgasungsvorgänge beendet waren und das Vakuum den Sollwert erreicht hatte. Anschließend wurde auf die Versuchstemperatur geheizt, die im HEREAUS-Ofen nach etwa 25 min und im STRÖHLEIN-Ofen nach etwa 8 min erreicht wird. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde begrenzt durch eine maximal zulässige Vakuumverschlechterung auf 10^{-4} Torr.

Bei der Glühung unter Preßdruck wurden entsprechend verfahren.

3.4 Neutronen-Bestrahlung

3.4.1 Tests im Dounreay-Reaktor

Im Rahmen eines Bestrahlungsprogramms, das von der KFA Jülich zur Untersuchung des Verhaltens von Pyrokohlenstoffschichten auf dicarbidischen Partikelkernen im DFR (Dounreay Fast Reactor, Schottland) durchgeführt wurde, konnte das Verhalten des Kernmaterials unter dem Einfluß eines schnellen Neutronenflusses untersucht werden.

Das Material wurde in vier Graphitkapseln eingesetzt. Zwei dieser Kapseln lagen auf Positionen in Nähe des Corezentrums und zwei Kapseln auf Randpositionen. Daraus ergeben sich unterschiedliche Bestrahlungsdaten. Im Energiespektrum des Neutronenflusses liegen 88 % des Flusses über Energien von 0,11 MeV. Die Proben wurde 98 Tage bestrahlt. Der Abbrand liegt bei 1 % fima.

Je nach Kapsellage sind nach der Auswertung der Sonden folgende Daten erreicht worden

Tab. 3

Kapsel Nr.	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Dosis (cm^{-2})
1	600	$6 \cdot 10^{21}$
8	1.150	$15 \cdot 10^{21}$
14	1.050	$12 \cdot 10^{21}$
16	750	$10 \cdot 10^{21}$

Bei diesem Test wurde Partikel-Material der Typen MAUC, WM und WS mit den Bezeichnungen M1 ... M6 und W1 ... W3 eingesetzt (vergl. Abschnitt 3.1.4.2)

3.4.2 Tests im Reaktor MERLIN (FRJ-1) der KFA Jülich

Um bestrahltes Material unter Vermeidung der hohen Temperaturen des Dounreay-Experimentes zu gewinnen, wurde im Schwimmbad-Reaktor MERLIN Partikel-Material vom Typ MUC (Bezeichnung M6, M6a nach Abschnitt 3.1.4.2) eingesetzt.

Die für diesen Zweck hergestellte Bestrahlungsvorrichtung ist in Abb. 6 dargestellt.

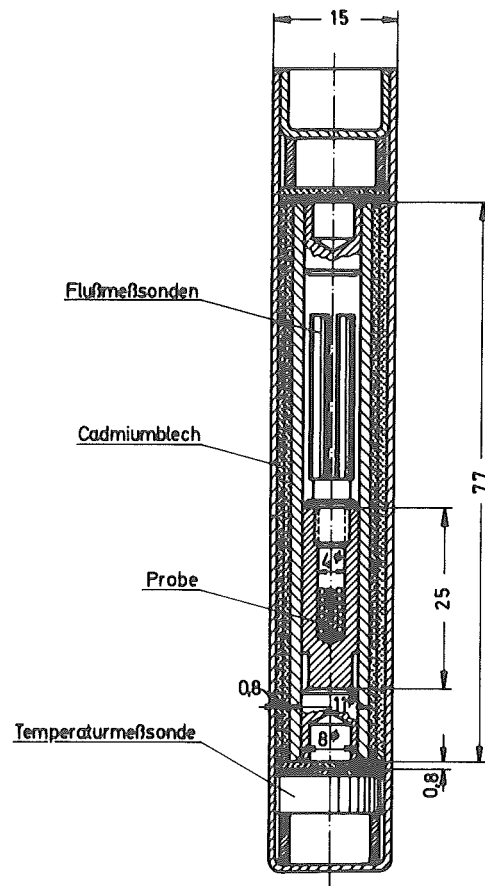


Abb. 6
Schnitt durch die
Bestrahlungskapsel

Das Material befindet sich in einer Stahlkapsel mit Schraubverschluß, die zur Erreichung eines guten Wärmeübergangs in eine Stahlhülse eingepaßt ist. Die Stahlhülse ist beidseitig durch Elektronenstahlschweißung verschlossen; sie enthält außerdem drei Sonden zur Bestimmung des thermischen, epithermischen und schnellen Flusses. Zur Abschirmung gegen thermische Neutronen ist die Stahlkapsel mit zwei 0,8 mm dicken Lagen aus Cadmiumblech umschlossen.

Zur Temperaturbestimmung dient eine Sonde mit in Stufen zwischen 100 und 300°C ansprechenden Schmelzkörpern. Diese Teile werden von einer Aluminium-Kapsel (sog. Münchener Kapsel) umschlossen.

Bei der 10tägigen Bestrahlung wurden nach Auswertung der Sonden folgende Werte erreicht:

Probe	Temperatur °C	Fluenz epithermisch n/cm^2	Fluenz schnell n/cm^2
M6	150	$1,36 \cdot 10^{17}$	$8,8 \cdot 10^{17}$
M6a	150	$1,11 \cdot 10^{17}$	$1,25 \cdot 10^{18}$

Tab. 4

3.5 Analytik, Metallographie und Diffraktometrie

3.5.1 Chemische Analyse des Probenmaterials ⁺⁾

Die Analysenwerte für Uran, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff des Ausgangsmaterials und der Reaktionsprodukte wurden nach folgendem Verfahren ermittelt:

a. Uran

Oxidation des Probenmaterials bei 800°C an Luft zu U_3O_8 und anschließende gravimetrische Bestimmung.

b. Kohlenstoff

Der Gesamtkohlenstoff wird im Sauerstoffstrom bei 1300°C zu CO_2 verbrannt.

Das Probenmaterial wurde zur Erzielung befriedigender Analyseergebnisse als 0,5-mm-Granulat eingesetzt (41).

Das entstehende CO_2 wird in einer $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung absorbiert und coulometrisch bestimmt (Coulometrischer Titrierautomat CTA 5 C der Fa. R. Schoeps, Duisburg).

c. Stickstoff

Die Stickstoffanalyse wird nach einem modifizierten Dumas-Verfahren (42,43) durchgeführt. Die Probe wird bei 1000°C im hochreinen Kohlendioxidstrom zu U_3O_8 oxidiert, wobei gleichzeitig der Stickstoff elementar entbunden wird. Das durch Reduktion des CO_2 entstehende CO wird durch J_2O_5 auf Kieselgur wieder zu CO_2 oxidiert. Im Azotometer wird das CO_2 des Gasgemisches absorbiert und das Restgas Stickstoff volumetrisch bestimmt.

⁺⁾ Herrn Dr. rer. nat. J. Rottmann danke ich für die sorgfältige Durchführung der chemischen Analysen

d. Sauerstoff

Beim Tränergasschmelzverfahren im Kobaltbad bei 2000°C (44,45) reagieren die Sauerstoffspuren der Probe mit dem im Bad gelösten Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid. Das entstehende CO wird mit Hilfe von Inertträgergas aus dem Bad extrahiert und analog der Kohlenstoffbestimmung coulometrisch bestimmt.

3.5.2 Metallographie ⁺⁾

Für die Schliffherstellung der Proben gelten die folgenden Bedingungen:

- | | |
|-----------------|--|
| 1. Einbettung | : Technovit bzw. Scandiplast 9101 |
| 2. Schleifen | : a) SiC-Papier, Körnung 400 = $35\ \mu\text{m}$
b) SiC-Papier, Körnung 600 = $15\ \mu\text{m}$ |
| 3. Vorpolieren | : a) Diamantpaste $6\ \mu\text{m}$, 10 min
b) Diamantpaste $3\ \mu\text{m}$, 10 min |
| 4. Feinpolieren | : a) Diamantpaste $1\ \mu\text{m}$, 5 min
b) Diamantpaste $0,25\ \mu\text{m}$, 3 min |
| 5. Ätzen | Ätzmittel : $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$
Ätzdauer : 20 - 30 sec |

CHUBB und PHILLIPS (24) beobachteten für die drei Carbide eine abnehmende Ätzgeschwindigkeit in der Reihenfolge U_2C_3 - UC - UC_2 . Diese Aussage konnte bestätigt werden.

3.5.3 Röntgendiffraktometrische Analyse

Bei der chemischen Analyse erhält man die Mengen an Uran und freiem bzw. gesamtem Kohlenstoff. Diese Methode versagt jedoch, wenn Informationen über die quantitativen Anteile der in der Uran-Kohlenstoff-Legierung vorhandenen verschiedenen Phasen gewonnen werden sollen.

Mikroskopische Untersuchungsverfahren erlauben zwar Aussagen über das Vorhandensein der verschiedenen Phasen, aber hinreichend zuverlässige quantitative Aussagen sind nur mit der Röntgendiffraktometrie möglich, d.h. über eine Auswertung der Interferenzintensitäten.

⁺⁾ Herrn H. Hoven und Frau M. Kilpert danke ich für die sorgfältige Herstellung der Schliffe und Aufnahmen

Auf experimentellem Wege wurden mittels verschiedener vorgegebener Mischungen der später quantitativ zu bestimmenden Phasen, insbesondere U_2C_3 und UC_2 , Eichkurven gewonnen, die Angaben über die Phasenzusammensetzungen mit hinreichender Genauigkeit gestatten.

3.5.3.1 Phasenidentifizierung und quantitative Analyse fester Phasen

Aus den unterschiedlichen Kristallstrukturen und Gitterkonstanten der drei Uran-carbide ergeben sich nach der BRAGGschen Beziehung

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \vartheta$$

unterschiedliche Bedingungen für die Lage der Röntgenreflexe. Bei der Auswahl der Reflexe zur Anwendung als Analysenmethode ist zu berücksichtigen, daß

1. die Reflexe der unterschiedlichen Phasen sich möglichst nicht überdecken,
2. die Intensität der Reflexe hinreichend groß ist und
3. die Reflexe möglichst aus dem unteren Winkelbereich benutzt werden, da sie zu höheren Bereichen hin immer mehr breiter werden und an Schärfe verlieren.

Eine Lösungsmethode für die Auswertung sich überlappender Peaks für gaschromatographische Aufnahmen wurde von PROKSCH et al. (46) vorgeschlagen. Jedoch setzt dieses Verfahren einen Mindestabstand der beiden Peak-Maxima voraus.

Die Intensität eines Reflexes hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, in die einerseits die Eigenschaften der Kristallbausteine selbst (Atomformfaktor) und durch ihre Anordnung im Kristall (Struktur-Faktor) und deren Wärmebewegung (Debye-Waller-Temperaturfaktor) bedingte Einflußgrößen eingehen. Zum anderen ist ein Geometriefaktor für die Abhängigkeit des Ansprechungsvermögens einer Netzebene von der Richtung der einfallenden Strahlung (Lorentz-Faktor) zu berücksichtigen.

In Abb. 7 sind die Intensitäten und deren geometrische Lage für die drei Uran-carbide nach Angaben von STORMS (13) dargestellt.

Als Quelle wird eine $CU-K_{\alpha}$ -Strahlung mit $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ zugrundegelegt. Einzelpeaks für U_2C_3 treten zwar noch bei 27° und $41,75^{\circ}$ auf, jedoch ist der erstere von zu geringer Intensität und der zweite fällt mit einem Kohlenstoff-Peak zusammen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die den STORMSschen Angaben entsprechenden Werte der ASTM-Kartei über die Peaklage bis zu $0,8^\circ$ differieren und auch die Werte über die Intensitätsverhältnisse voneinander abweichen.

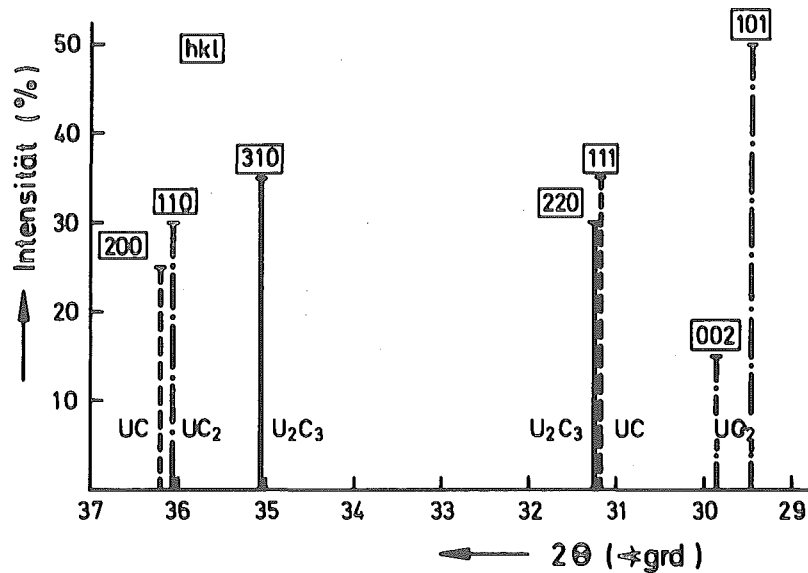


Abb. 7 Röntgenreflexe für Urancarbide nach STORMS

Über ein diffraktometrisches Verfahren zur Bestimmung der Phasen UC und UC₂ haben bereits T. ATODA et al. (47) und R. CONTI et al. (48) berichtet. In diesen Arbeiten werden jedoch lediglich UC/UC₂-Gemische untersucht. Die Autoren benutzten den (111)-Reflex des UC und den (101)-Reflex des UC₂.

Ein Ansatz über das Intensitätsverhältnis zweier Peaks, der die oben aufgeführten Einflußgrößen auf die Intensität berücksichtigt, führt zu folgender Aussage:

das Verhältnis der ausgewählten Reflexlinien ist proportional dem Verhältnis der Prozentgehalte der beiden vorhandenen Phasen:

$$\frac{J_I}{J_{II}} = \text{konst.} \cdot \frac{X_I}{X_{II}}$$

Die Konstante k ist also unabhängig von den Phasenanteilen.

Von CONTI et al. wurde für UC/UC₂-Gemische

$$k = 0,69 \pm 0,03$$

experimentell bestimmt, wobei die Genauigkeit der Analysenmethode mit etwa 2 % angegeben wird.

Bei der diffraktometrischen Analyse ist zu beachten, daß die Art der Probenherstellung von Einfluß auf das Ergebnis ist: CONTI et al. zerkleinerte das Urancarbid unter Hexan. Nach dem Sieben unter trockenem Argon wird das Pulver (mit Korngrößen unter 0,022 mm) zu Scheiben gepreßt, wobei als Bindemittel etwa 10 % Mowiol zugefügt wurde. Es wird berichtet, daß als Folge der Pressung eine Vorzugsorientierung zu beobachten war, was sich aus einer Vergrößerung der Intensitäten ergab. Angegeben wird, daß sich die (200)-Reflexe des UC und die (002)- bzw. (110)-Reflexe des UC_2 gegenüber ungepreßten Pulverproben annähernd verdoppeln.

Um diese Einflüsse einer nicht-quantitativen Vorzugsorientierung bei den eigenen Messungen auszuschalten, wird bei der Aufnahme einer Eichkurve für $\text{U}_2\text{C}_3/\text{UC}_2$ -Gemische mit Pulverproben gearbeitet. Die Körnung der Pulver lag zwischen 5 und $22\mu\text{m}$ mit einer häufigsten Korngröße von etwa $10\mu\text{m}$. In der vorliegenden Arbeit wurde der (310)-Reflex des U_2C_3 und sowohl der (101)- als auch der (002)-Reflex des UC_2 verwendet, um eine möglicherweise auftretende Vorzugsorientierung zu kompensieren.

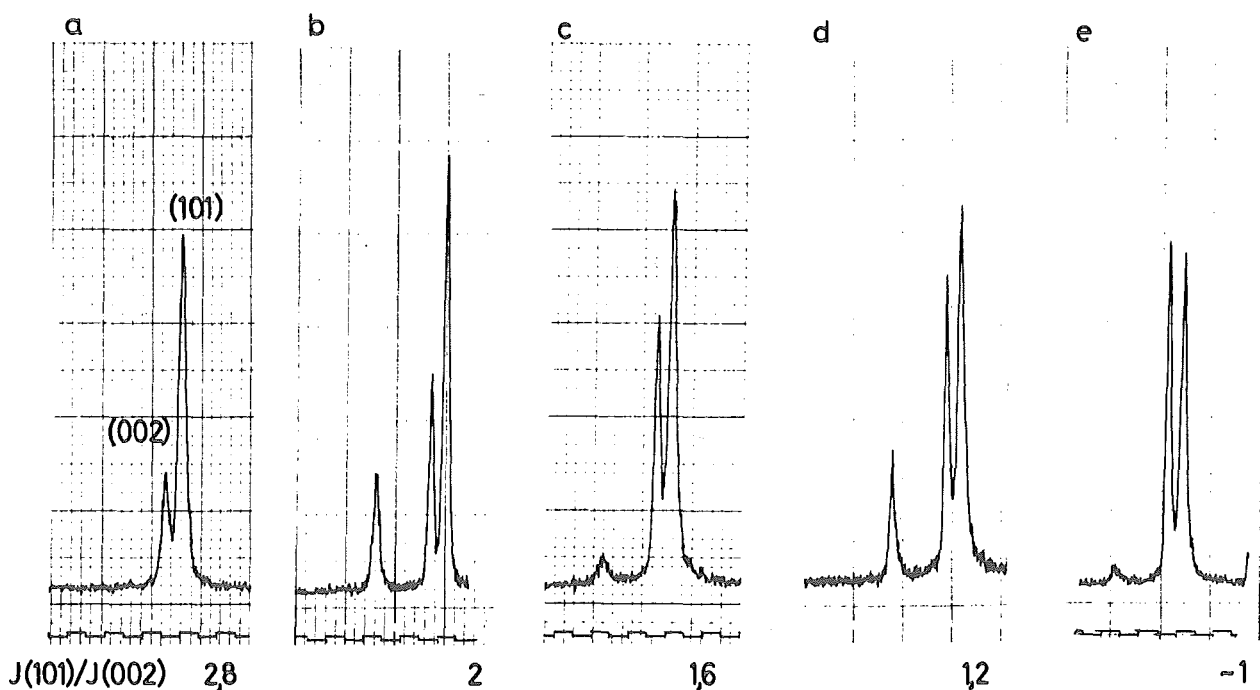


Abb. 8 Beobachtete Schwankungen der Intensitäten der (101)- und (002)-Reflexe des UC_2

In der Abb. 8 sind die beobachteten Schwankungen der Intensitätsverhältnisse $J(101)/J(002)$ dargestellt. Der Fall c ist dabei der weitaus am häufigsten vorkommende und als Normalfall anzusehen. Bei extremen Abweichungen wurden jeweils neue Pulverproben hergestellt.

3.5.3.3 Durchführung der Eichmessung

Aus 10 Mischungen von UC und UC_2 bzw. U_2C_3 und UC_2 wurden Pulverproben bekannter Phasenzusammensetzung im Bereich zwischen etwa 10 und 90 Gew.-% UC- bzw. U_2C_3 -Anteil hergestellt. Das Material wurde im Mörser unter Xylol zerkleinert, auf Objektträger aufgebracht, getrocknet und zur Vermeidung von Hydrolyse mit Schleiflack besprüht.

Zur Durchführung der Messungen stand eine Röntgenanlage Mikro 111 der Fa. C.H.F. Müller zur Verfügung. Es wurde eine Ni-gefilterte $Cu-K\alpha$ -Strahlung bei einer Generatoreinstellung von 30 mA/30 kV verwendet; das Schrittschaltwerk arbeitete in Ortsintervallen von $0,01^\circ$. Die Impulse wurden über ein Zeitintervall von 60 sec summiert und ausgedruckt.

Die Aufnahme der U_2C_3/UC_2 -Kurve wurde an drei parallelen Probenreihen durchgeführt.

Zur Auswertung werden die ausgedruckten Reflex-Maxima bestimmt und davon der Untergrundmittelwert aus jeweils 10 Messungen im Abstand von $0,5^\circ$ vor und hinter dem Reflexmaximum subtrahiert. Aus den so erhaltenen Nettoimpulsraten der U_2C_3 - und UC_2 -Peaks wurde das Impulsverhältnis ermittelt und über den Mengenverhältnissen aufgetragen.

3.5.3.3 Ergebnis und Analyseauswertung

Das Ergebnis der Eichmessungen ist in Abb. 9 und Abb. 10 dargestellt. Zur praktischen Analyseauswertung wird das Netto-Impulsverhältnis der beiden gesuchten Phasen bestimmt. Den Anteil der zu bestimmenden UC- bzw. U_2C_3 -Phase erhält man dann jeweils bezogen auf den UC_2 -Anteil entweder aus der Eichkurve oder bei rechnerischer Auswertung aus den folgenden Beziehungen. Darin bezeichnet

$$Z = J_x / J_{UC_2}$$

das Nettoimpulsverhältnis für die gesuchte Phase.

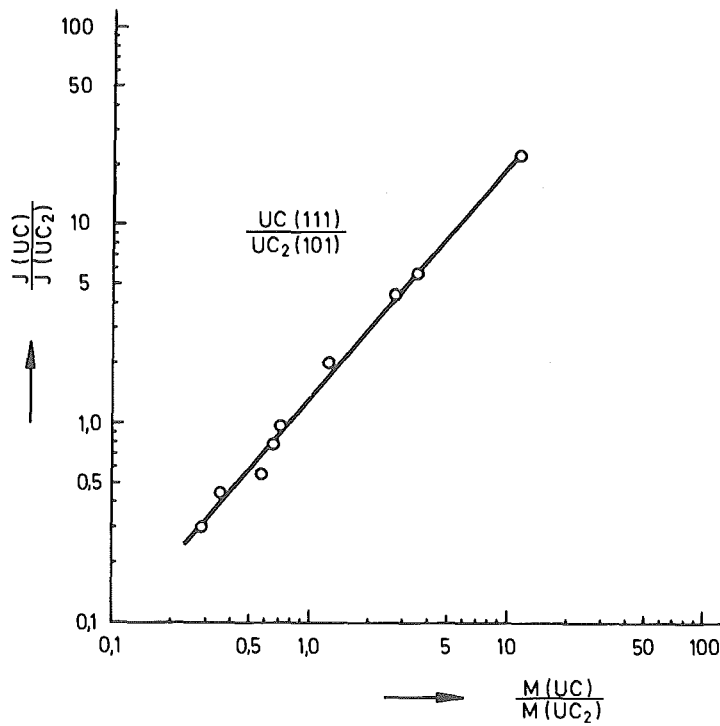
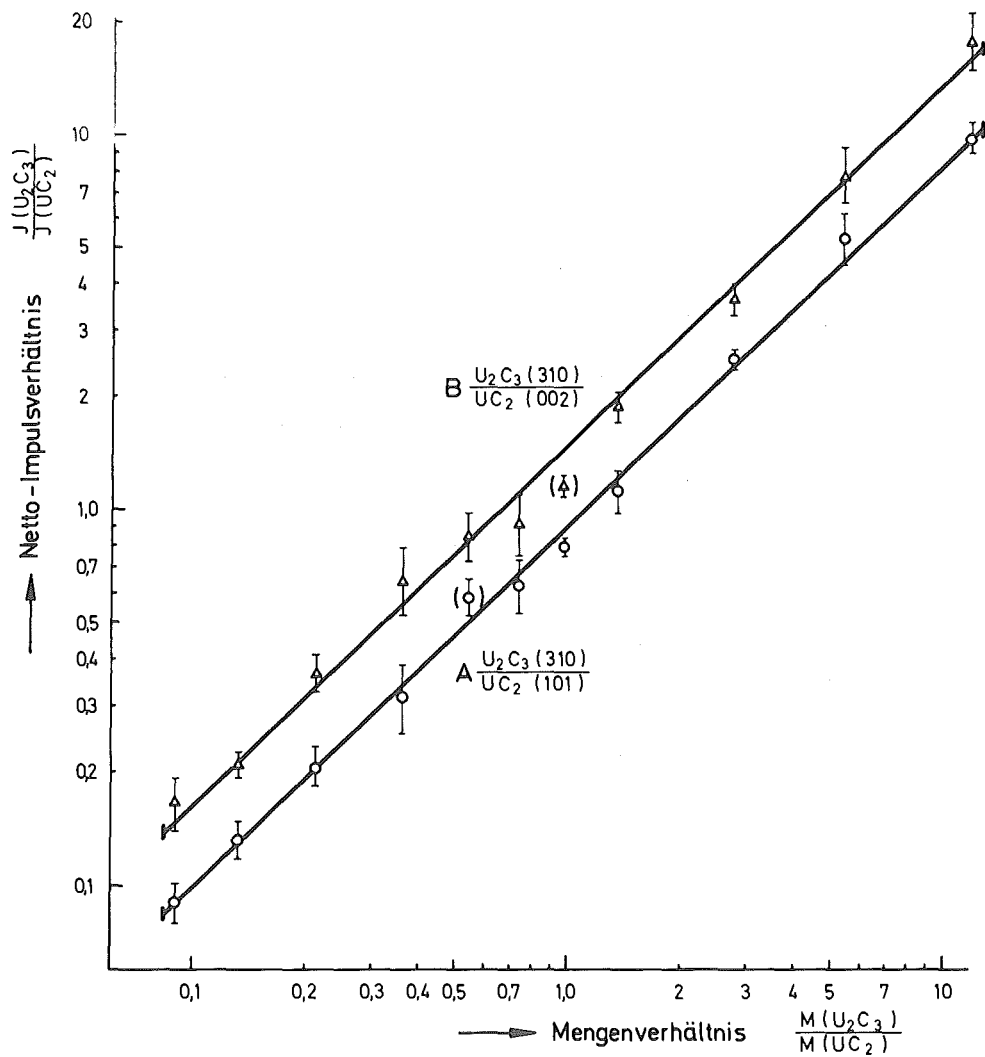


Abb. 10
Eichkurve für
U₂C₃/UC₂-Gemische



Phasenanteile in Gewichtsprozent:

1. UC-Anteil im UC/UC₂-Gemisch

$$M_{\text{UC}} = \frac{1}{1 + 1,3 \cdot Z^{-0,86}} \cdot 100$$

2. U₂C₃-Anteil im U₂C₃/UC₂-Gemisch

a. bezogen auf den (101)-Reflex des UC₂

$$M'_{\text{U}_2\text{C}_3} = \frac{1}{1 + 0,915 \cdot Z_a^{-1,05}} \cdot 100$$

b. bezogen auf den (002)-Reflex des UC₂

$$M''_{\text{U}_2\text{C}_3} = \frac{1}{1 + 1,41 \cdot Z_b^{-1,05}} \cdot 100$$

Wegen der beobachteten Schwankungen des Verhältnisses der (101)- und (002)-Reflexe des UC₂ empfiehlt sich die Mittelwertbildung aus

$$M_{\text{U}_2\text{C}_3} = \frac{1}{2} (M' + M'') .$$

Die Angabe einer Fehlergrenze ist nur abschätzungsweise möglich, da bereits bei der Einwaage und der Mischung nicht erfaßbare Fehler auftreten können.

In den niedrigen und hohen Bereichen, wo große und keine Impulsraten (bzw. umgekehrt) bezogen werden, ist ein Fehler von ± 6 % zu erwarten, weshalb eine Auswertung von Phasenanteilen unterhalb 10 % bzw. oberhalb 90 % problematisch erscheint. In diesen Grenzbereichen beiflt man sich sinnvollerweise mit Schätzwerten aus dem Durchlauf-Schrieb. Im mittleren Bereich dürfte die von CONTI et al. angegebene Meßgenauigkeit von ± 2 % erreicht werden. Im Vergleich zur Angabe dieser Autoren über die Proportionalität zwischen Impulsverhältnis und Mengenverhältnis wird ein Ansatz gemäß $C \cdot Z^n$ den gefundenen Zusammenhängen besser gerecht.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchungen zum Dicarbidzerfall

4.1.1 Einführende Versuche

Ausgehend von den Angaben der Literatur über den Dicarbidzerfall wurde eine Reihe von Versuchen mit dem Ziel durchgeführt, den breit streuenden Aussagenbereich (vergl. Abschnitt 2.4) abzugrenzen und einzuengen. Das Konzept für diese Versuchsreihen geht aus Tab. 5 hervor. Die Ergebnisse sind in Abb. 12 dargestellt.

Probe Nr.	Analyse			Behandlungszustand	Glühung bei Temp. (°C)
	C w/o	O ppm	N ppm		
1	9,4	180	210	Ingot, zerschlagen	1450, 1200
1a	wie 1			homogenisiert (1900°C)	1450
1b	wie 1			gemörsert	1350, 1020
2	7,5	100	120	Ingot, zerschlagen	1350, 1200
2a	wie 2			homogenisiert	1350
3	10,4	1000	130		
4	UC ₂ -particles ⁺)			beschichtet bei 1900°C	1350, 1450
4a	wie 4			gemörsert	1350

Tab. 5

⁺) vergl. Abschnitt 3.1.4

Zusammenfassend ergeben sich daraus folgende Aussagen:

1. Der Dicarbidzerfall beginnt nach einer Inkubationszeit, verläuft anfangs rasch und verlangsamt sich zu höheren Glühzeiten hin - (1) -.

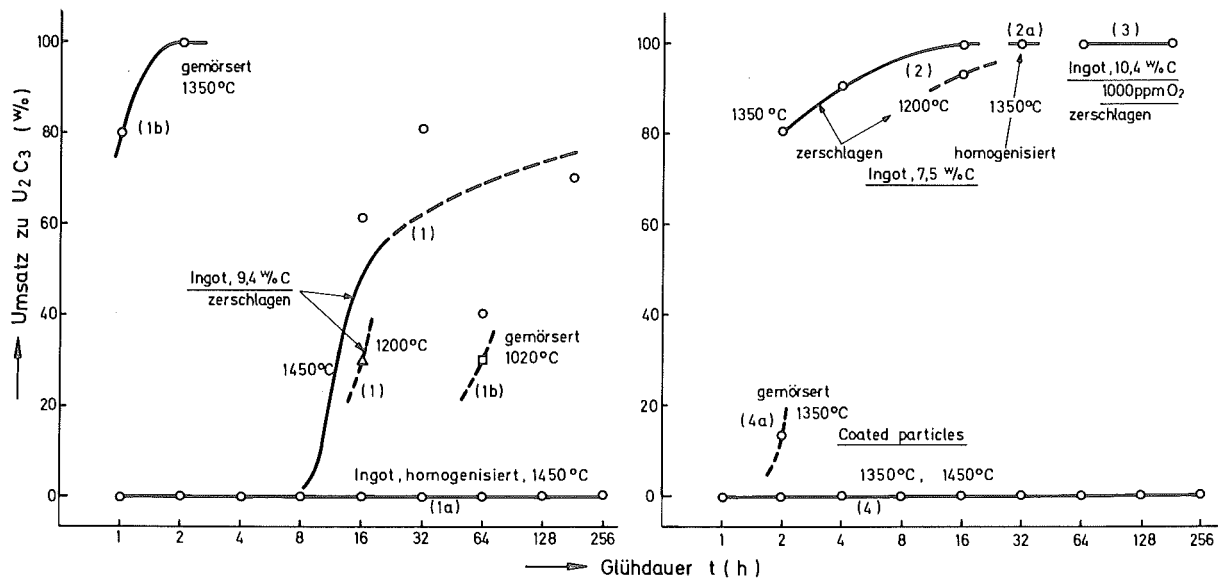


Abb. 12: Orientierende Glühversuche an UC-Legierungen mit unterschiedlichem Behandlungszustand ⁺⁾

2. Die Umsatzraten weisen eine außerordentlich große Streuung auf und sind sehr schlecht reproduzierbar - (1) - .
3. Bei niedrigen Temperaturen verläuft die Umwandlung langsamer. 1200°C stellt die unterste Temperaturgrenze dar, bei der eine Umwandlung von Ingotmaterial beobachtet wurde - (1) - .
4. Der Dicarbidgefall wird unterdrückt, wenn das UC_2 vor der Glühung homogenisiert worden ist - (1a) - .
5. Eine erhebliche Beschleunigung der Umwandlungsreaktion tritt ein, wenn das Ingotmaterial im Mörser zerstoßen worden ist - (1b) - .
6. Infolge der mechanischen Zerkleinerung wird die untere Temperaturgrenze erniedrigt (1020°C) - (1b) - .
7. Die U_2C_3 -Bildung an U-C-Legierungen mit 7,5 Gew.-% C verläuft wesentlich rascher als die Zersetzungsreaktion - (2) - .
8. Bei niedrigerer Temperatur ist die Umwandlungsgeschwindigkeit geringer - (2) - .
9. Eine Homogenisierung ist auf die synthetische Reaktion ohne entscheidenden Einfluß - (2a) - .

⁺⁾ Der bei den Einzelmeßpunkten angedeutete Verlauf ergibt sich aus den späteren detaillierten Zeit-Umsatz-Versuchen

10. Ein Sauerstoffgehalt von 1000 ppm bewirkt keine Unterdrückung des Dicarbidzerfalls - (3) - .
11. An coated particles unterschiedlicher Sorten wurde auch nach Glühzeiten von 256 h keine Umwandlung beobachtet - (4) - .
12. Werden coated particles im Mörser zerstoßen, ist nach 2 h Glühdauer bereits eine Umwandlung festzustellen - (4a) - .

Aus diesen Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß der Energiezustand des UC_2 von entscheidendem Einfluß auf die Umwandlungsreaktion zu U_2C_3 ist:

Eine Homogenisierung, bei der alle die beim Abkühlen des Ingots bzw. dessen mechanischer Nachbehandlung erzeugten Störungen beseitigt worden sind, unterdrückt die Zerfallsreaktion vollständig.

In diesem Sinne ist auch die Wärmebehandlung bei der Beschichtung von coated particles aufzufassen. Wird dagegen das Ausgangsmaterial mechanisch beansprucht, dann läuft die Umwandlungsreaktion ohne wesentliche Behinderung ab.

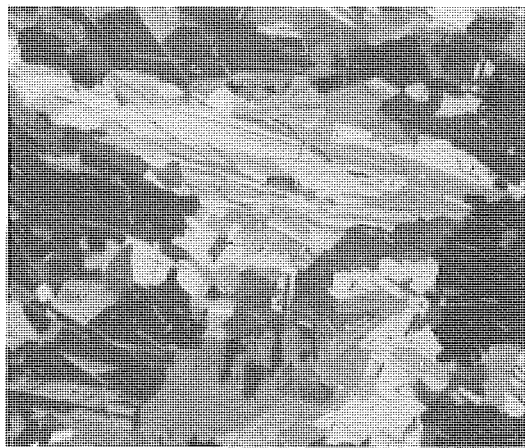
Im Gegensatz zu einigen Literaturaussagen ist somit die Existenz der Zerfalls-Reaktion nachgewiesen, allerdings unter der Einschränkung, daß der Energiezustand von erheblichem Einfluß ist. Die Angabe über den stabilisierenden Einfluß von Sauerstoff von HENNEY, LIVEY und HILL (29) konnte nicht bestätigt werden.

Die Ergebnisse zur synthetischen Reaktion befinden sich in Übereinstimmung mit den Angaben von NICKEL und SAEGER (32) sowie SEARS und FERRIS (33), die den Energieeinfluß ausdrücklich verneinen.

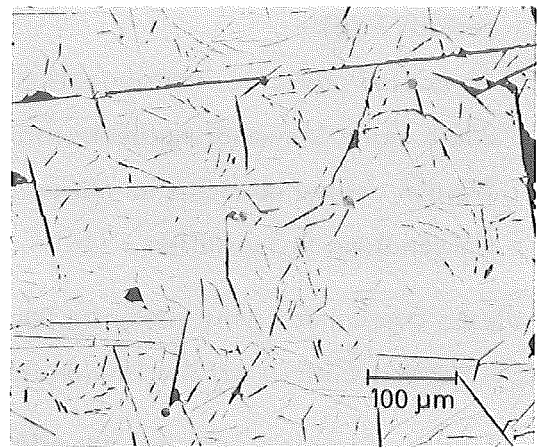
Entsprechend der zentralen Bedeutung des Energieeinflusses auf die Zersetzungreaktion wird dieser Aspekt in der vorliegenden Arbeit in den Mittelpunkt der Betrachtungen gestellt.

Die Ursachen für die erheblichen Streuungen der Umsatzkurve - (1) - werden im Abschnitt 4.1.4 geklärt, und auf den Einfluß des Sauerstoffs wird im Abschnitt 4.3.2 nochmals eingegangen.

In Abb. 13 zeigen Schliffbilder den Zerfall einer UC_2 -Probe zu U_2C_3 und C. In Bild 13 a ist ein Schliff des Ausgangsmaterials (C = 9,4 Gew.-%) zu sehen. Bei diesem leicht überstöchiometrischen UC_2 liegt der überschüssige Kohlenstoff in Form von



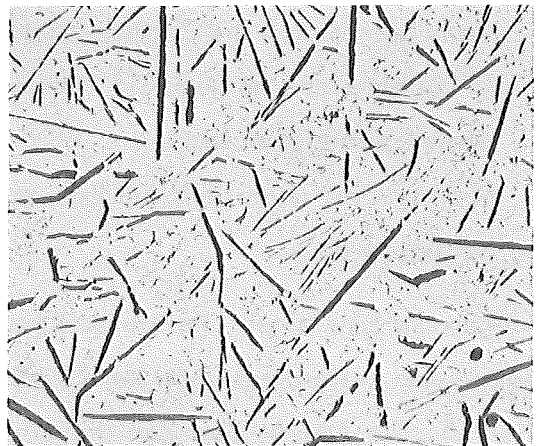
(a) V=200

 UC_2 

(b) V=200



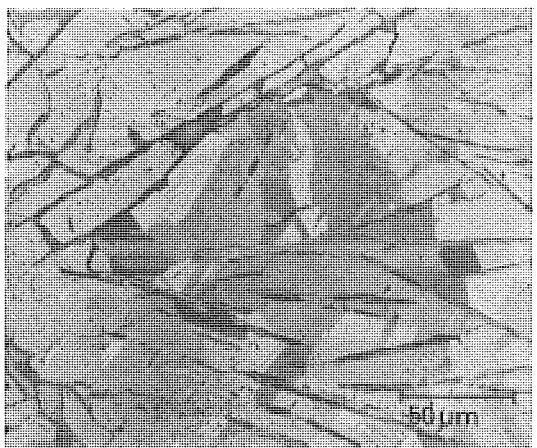
(c) V=200

 U_2C_3 

(d) V=200



(e) V=500

 U_2C_3 

(f) V= 500

 UC_2

Abb. 13 UC_2 - Zerfallreaktion (C=9,4 Gew.-%), Glühung 1450 °C, 96 h
(2/3 d. Orig.-Bildgröße)

lamellaren Graphitausscheidungen vor. Im ungeätzten Schliffbild 13 b ist zu erkennen, daß sich der Graphit bevorzugt in Rissen ausscheidet.

Nach einer Glühbehandlung (1450°C , 96 h) hat sich ein erheblicher U_2C_3 -Bereich gebildet (13 c), die Zahl der Graphitausscheidungen hat sich beträchtlich erhöht, aber auch schon vorhandene Graphitlamellen sind durch den ausgeschiedenen Kohlenstoff gewachsen (Bild 13 d).

Neben dem auf die Primärgraphit-Lamellen aufgewachsenen liegt der sekundäre Graphit außerdem als Ausscheidung an den Korngrenzen und -Ecken vor, wenn die U_2C_3 -Kristalle keine direkte Verbindung zu Primärgraphit-Lamellen haben (Bild 13 e).

Nach einer Hochtemperaturglühung (1900°C , 4 h) hat sich sämtliches U_2C_3 zu UC_2 zurückgebildet (Bild 13 f). Die Graphitlamellen haben die ursprüngliche Dicke. Neben der UC_2 -Phase liegen UC-Ausscheidungen innerhalb der UC_2 -Körner vor. Ursache für diese UC-Ausscheidungen ist die höhere C-Löslichkeit der tetragonalen gegenüber der kubischen UC_2 -Phase (vergl. Abschnitt 4.1.5). Wenn im folgenden von einem "melierten" Erscheinungsbild des UC_2 gesprochen wird, dann sind darunter die feinverteilten UC-Ausscheidungen in der Dicarbidsmatrix zu verstehen.

4.1.2 Temperaturgrenzen für Umwandlungsreaktionen

Einige Literaturangaben über die Temperaturgrenze des eutektoiden Zerfalls des Dicarbides stimmen hinsichtlich des Wertes $T_z = 1500^{\circ}\text{C}$ überein, von einigen Autoren wurden jedoch davon stark abweichende Werte angegeben. Eigene Beobachtungen an UC_2 -Proben mit 9,4 Gew.-% führten bei 1500°C zur U_2C_3 -Bildung. Bei 1520°C setzt dagegen die Rückbildung des U_2C_3 zu UC_2 ein. Die Temperaturgrenze für den Dicarbidgefall zu $\text{U}_2\text{C}_3 + \text{C}$ kann daher mit $T_z = (1510 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ angegeben werden. Versuche, die an stickstoffkontaminierten Granulaten durchgeführt wurden, geben zu der Vermutung Anlaß, daß die Temperaturgrenze erniedrigt wird. Quantitative Aussagen jedoch können nicht gemacht werden, da die Umwandlung kinetisch behindert ist (vergl. Abschnitt 4.3.2).

Eine thermodynamische Betrachtung, auf der Basis von Werten, die RAND und KUBASCHEWSKI (49) für die Urancarbide angegeben haben, führt zu $\Delta G^{\circ} = 0$ bei $T = 1360^{\circ}\text{C}$ (vergl. Abb. 14). Der tatsächliche Verlauf der ΔG° -Funktion dürfte wegen der bei 1510°C beobachteten Umwandlungstemperatur unterhalb der errechneten Geraden

liegen.

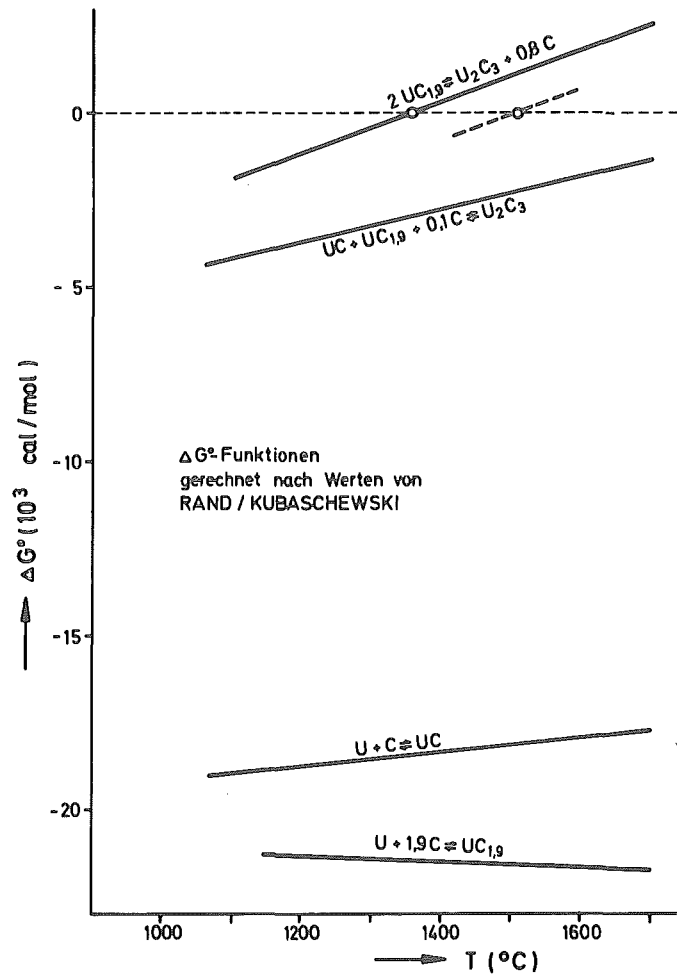


Abb. 14: Freie Reaktionsenthalpie der beiden Umwandlungsreaktionen

Bei Versuchen zum Zerfall von U_2C_3 , das sich nach der synthetischen Reaktion aus einer U-C-Legierung mit 7,5 Gew.-% C gebildet hat, wurde bei 1650°C bereits eine Rückbildung zu UC_2 beobachtet. Bei dieser Temperatur bildet sich jenes UC_2 zurück, das nach Abschluß der synthetischen Reaktion im Überschuß vorlag. Es koexistieren somit bei 1650°C die beiden Phasen U_2C_3 und UC_2 , was mit dem STORMSschen Phasendiagramm übereinstimmt.

4.1.3 Versuche zur direkten Beobachtung der Phasenumwandlungen

Erste Versuche zur direkten Beobachtung von Phasenumwandlungen wurden von OBERHOFFER bereits im Jahre 1909 (50) beschrieben. Es sollte der Zerfall eines aus

dem austenitischen Zustand abgeschreckten Kohlenstoffstahles während des Anlassens bis zur Perlitstufe verfolgt werden. Wegen unzureichender apparativer Hilfsmittel blieben die Versuche erfolglos. Konstruktive Verbesserungen brachten eine Reihe erfolgreicher Experimente, vor allem bei der Untersuchung des Eisen-Kohlenstoff-Systems und von Titanlegierungen (ref. in (51 bis 54)), jedoch wird in der Literatur auch auf die Schwierigkeiten und die Grenzen der Hochtemperaturmikroskopie hingewiesen (MITSCHE, JEGLITSCH und GABLER (55)).

Über Versuche zur direkten Beobachtung der U_2C_3 -Bildung berichten NICKEL und SAEGER (32). Sie untersuchten Proben mit 6,7 und 7,3 Gew.-% Kohlenstoff. Das UC_2 -Gefüge ist im Ausgangszustand nur unter polarisiertem Licht zu erkennen. Im Temperaturbereich von 700 - 800°C ist durch die thermische Ätzung eine reliefartige Oberflächenstruktur entstanden, über 1200°C bildete sich ein schichtartiger Überzug, der über 1350°C wieder verschwand. Eine Umwandlung haben die Autoren auch nach Glühungen von 120 min nicht beobachten können.

Bei Versuchen mit der Hochtemperatur-Röntgenkammer erhielten die gleichen Autoren UO_2 -Reflexe. Untersuchungen von Oberflächenschichten auf Probenmaterialien haben eine Oxidschichtdicke von 5 μm ergeben, während im Inneren der Probe eine Umwandlung zu U_2C_3 deutlich zu beobachten war.

In der Hoffnung, die U_2C_3 -Bildung trotz früherer Fehlschläge direkt beobachten zu können, um Aussagen über den Mechanismus zu erhalten, wurden Untersuchungen an drei verschiedenen U-C-Legierungen durchgeführt:

Nr.	C w/o	O ppm	N ppm
1	7,1	100	100
2	8,2	100	120
3	9,2	130	150

Das Anfangsvakuum in der Kammer von etwa 10^{-5} Torr verschlechterte sich durch Entgasung. Die Einhaltung eines Mindestwertes von 10^{-4} Torr begrenzte die Aufheizgeschwindigkeit auf etwa 100 grad/min.

Bei 600°C wurde der Beginn der thermischen Ätzung beobachtet, die bei Temperaturen über 900°C sehr stark zunahm. Auch bei weiterem Aufheizen auf 1350°C blieb die Probenoberfläche unverändert. Ein Schliff von Probe 1 zeigte nach dem Abkühlen,

daß die synthetische Reaktion vollständig abgeschlossen war.

Die Oberfläche der Mikroskop-Probe Nr. 2 wurde röntgenographisch untersucht. Es zeigte sich, daß die Probenoberfläche von einer dichten UO_2 -Schicht überzogen ist und keinerlei Reflexe von Urancarbiden festzustellen sind.

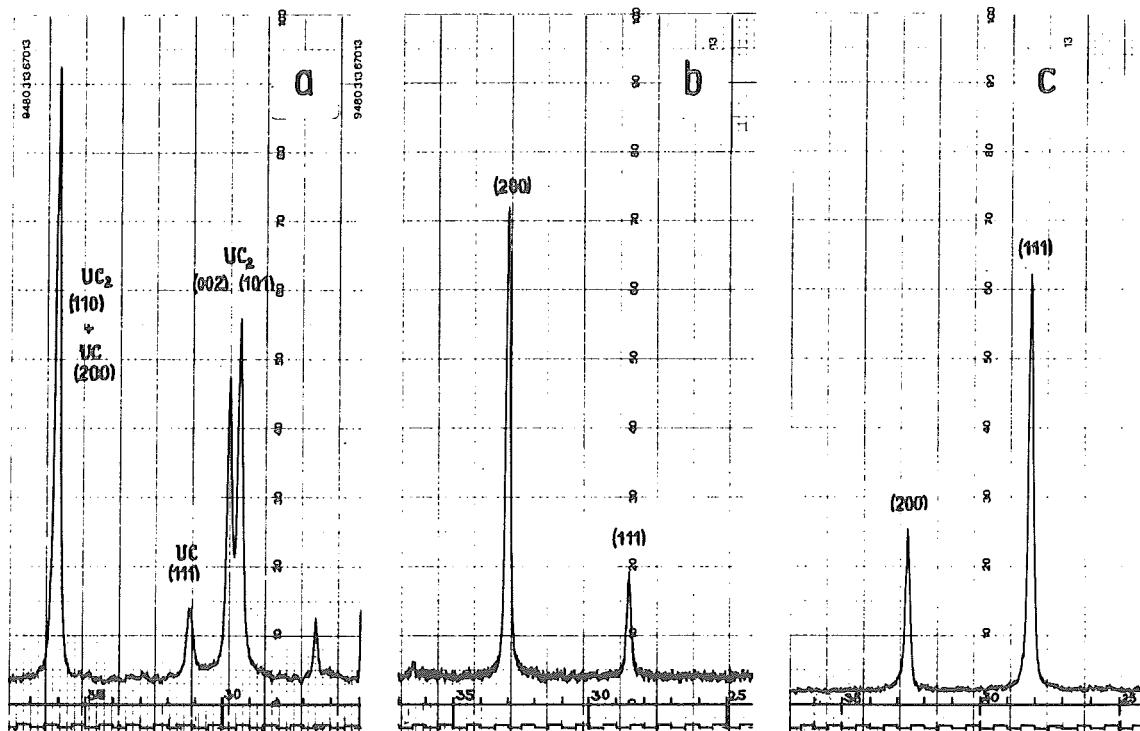


Abb. 15: Röntgenbeugungsaufnahme der Probe 2 (C = 8,2 Gew.-%) und UO_2

- a) Ausgangsmaterial, b) Oberfläche nach Glühung (1350°C , 1 h)
c) UO_2 -Vergleichsprobe ohne Vorzugsorientierung

Aus dem Betrag der Reflexe des UO_2 ist eine Vorzugsorientierung deutlich erkennbar. Der Reflex der (200)-Ebene überwiegt bei weitem den der (111)-Ebene. Bei statistisch verteiltem Material liegen die Verhältnisse umgekehrt: $I/I_1(111) = 100$ und $I/I_1(200) = 48$ (ASTM-Kartei).

Die Probe wurde unter einem Winkel von 30° schräg angeschliffen. In einem Abstand von etwa 2 mm von der Oberfläche beobachtet man die ersten U_2C_3 -Bereiche an den Zwillingsgrenzen. Die vorliegenden Versuche haben die negativen Aussagen von NICKEL und SAEGER über die Beobachtbarkeit der U_2C_3 -Bildung bestätigt.

Bei heizmikroskopischen Untersuchungen erhebt sich grundsätzlich die Frage,

inwieweit sich aus der Direktbeobachtung der Oberfläche Aussagen über den tatsächlichen Ablauf der Phasenumwandlung im Probeninneren gewinnen lassen. Dabei sind folgende Einflüsse zu berücksichtigen:

- Auflegieren der Probenoberfläche durch Metaldampfteilchen der Heizbleche
- Bei diffusionsabhängigen Umwandlungen verläuft die Oberflächendiffusion rascher als die Volumendiffusion
- An der Probenoberfläche und im Innern herrschen unterschiedliche Keimbildungsbedingungen
- Selektive Verdampfung, d.h. Ablegieren der Oberfläche
- Unterschiedliche Druckverhältnisse an der Oberfläche und im Innern: Umwandlungen mit Volumenvermehrung verlaufen an der Oberfläche rascher, solche mit Vol.-Verminderung dagegen verzögert
- Oxidhautbildung wegen unzureichenden Vakuums

Insbesondere die beiden letzten Punkte sind für die vorliegende Untersuchung von Einfluß. Im Abschnitt 4.3.3 wird an Hand einiger Schliffbilder von sauerstoff-kontaminierten Proben gezeigt, daß nach der Glühung zwar der überwiegende Teil des Probenquerschnittes von der Produktphase eingenommen ist, eine Randzone von 50 bis 100 μm Breite des Matrixmaterials jedoch keine Umwandlung zeigt. Ob das auf die Volumenverminderung (bei der synthetischen Reaktion etwa 8 %) zurückzuführen ist oder auf andere Einflüsse, konnte nicht geklärt werden.

Allerdings wäre infolge der mechanischen Schleifbearbeitung bei den Heizmikroskop-Proben gerade an der Oberfläche eine Begünstigung der Keimbildung zu erwarten.

Einer Beobachtung des U_2C_3 -Zerfalls in UC und UC_2 , der möglicherweise rascher abläuft als die Bildung der Oxidschicht, standen wegen der erforderlichen hohen Temperaturen von über 1800°C apparative Schwierigkeiten entgegen.

4.1.4 Der mechanische Energiezustand als Einflußfaktor

Im folgenden werden Ergebnisse einiger Versuchsreihen beschrieben, durch die die in den einführenden Versuchen beobachteten Einflüsse geklärt werden. Auf Abb. 12 wird Bezug genommen.

Die Kurve (1) in Abb. 12 zeigt sehr große Streuungen. Zur Klärung dieser Unregelmäßigkeiten wurden mehrere Ingotstücke gleicher Herkunft (10,4 Gew.-% C) in gleicher

Charge geglüht (1250°C , 32 h) und anschließend metallographisch untersucht. Abb. 16a zeigt Schliffe zweier Ingotstücke: bei gleicher Behandlung ist die untere Probe nahezu vollständig umgewandelt, während die obere lediglich erste Anfänge einer Umwandlung erkennen läßt. Da dieses unterschiedliche Umwandlungsverhalten wiederholt beobachtet wurde, ist eine kinetische Untersuchung an Ingotstücken nicht durchzuführen.

In Abb. 16 b ist ein Ausschnitt aus Abb. 16 a (untere Probe) wiedergegeben: die Umwandlung zu U_2C_3 ist vor allem in der unmittelbaren Umgebung von Graphitnadeln zu beobachten.

Auf die Besonderheiten der Graphitausscheidungen wird im Abschnitt 4.1.5 eingegangen, es sei hier jedoch bereits auf die Beobachtung hingewiesen, daß globulare Graphitausscheidungen neben lamellaren beobachtet wurden, wobei ein Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungsformen zu bestehen scheint (gekennzeichnete Stelle in Abb. 16 b).

Wenn das unterschiedliche Umwandlungsverhalten von Ingotstücken auf die nicht übereinstimmenden Ausgangszustände der Proben zurückzuführen ist, die vom Zerschlagen des Ingots herrühren, so müßte an Proben einheitlichen Ausgangszustandes bessere Übereinstimmung zu erwarten sein. Um solches Material zu gewinnen, wurden Pellets aus UO_2 und Graphitpulver gepreßt, zu UC_2 vorreagiert und anschließend in Graphitpulver bei 2750°C geschmolzen. Ein Teil dieser Pellets wurde nach einer Homogenisierungsglühung (1900°C) in Öl abgeschreckt.

Aus dem Schliffbild eines Schmelzpellets in Abb. 16 c geht hervor, daß dieses Material sich von Ingotschmelzproben nicht unterscheidet. Dauerglühungen (256 h) dieser Schmelzpellets bei 1300°C und 1400°C brachten keine Umwandlung zu U_2C_3 . Lediglich zerschlagenes Pelletmaterial zeigte einen kleinen U_2C_3 -Bereich an der Bruchstelle (vergl. Abb. 16 d).

Dieses Ergebnis unterstreicht wiederum den entscheidenden Einfluß der mechanischen Energie, und die folgende Versuchsreihe liefert eine weitere Bestätigung. Eine UC_2 -Ingotprobe mit 10,4 Gew.-% C wurde durch Schlag beansprucht und anschließend geglüht (1400°C , 70 h). Ein Querschnittsschliff der Schlagstelle (vergl. Abb. 17 a) zeigt, daß nur an dieser und der Auflagefläche eine Umwandlung eingetreten ist. Der Ausschnitt (Abb. 17 b, geätzt, Abb. 17 c, ungeätzt) demonstriert nochmals die Zunahme der Graphitausscheidungen und die Verstärkung der Primärgraphitlamellen im Umwandlungsbereich. In Abb. 17 d (ebenfalls ein Ausschnitt) wird die Doppelrolle der

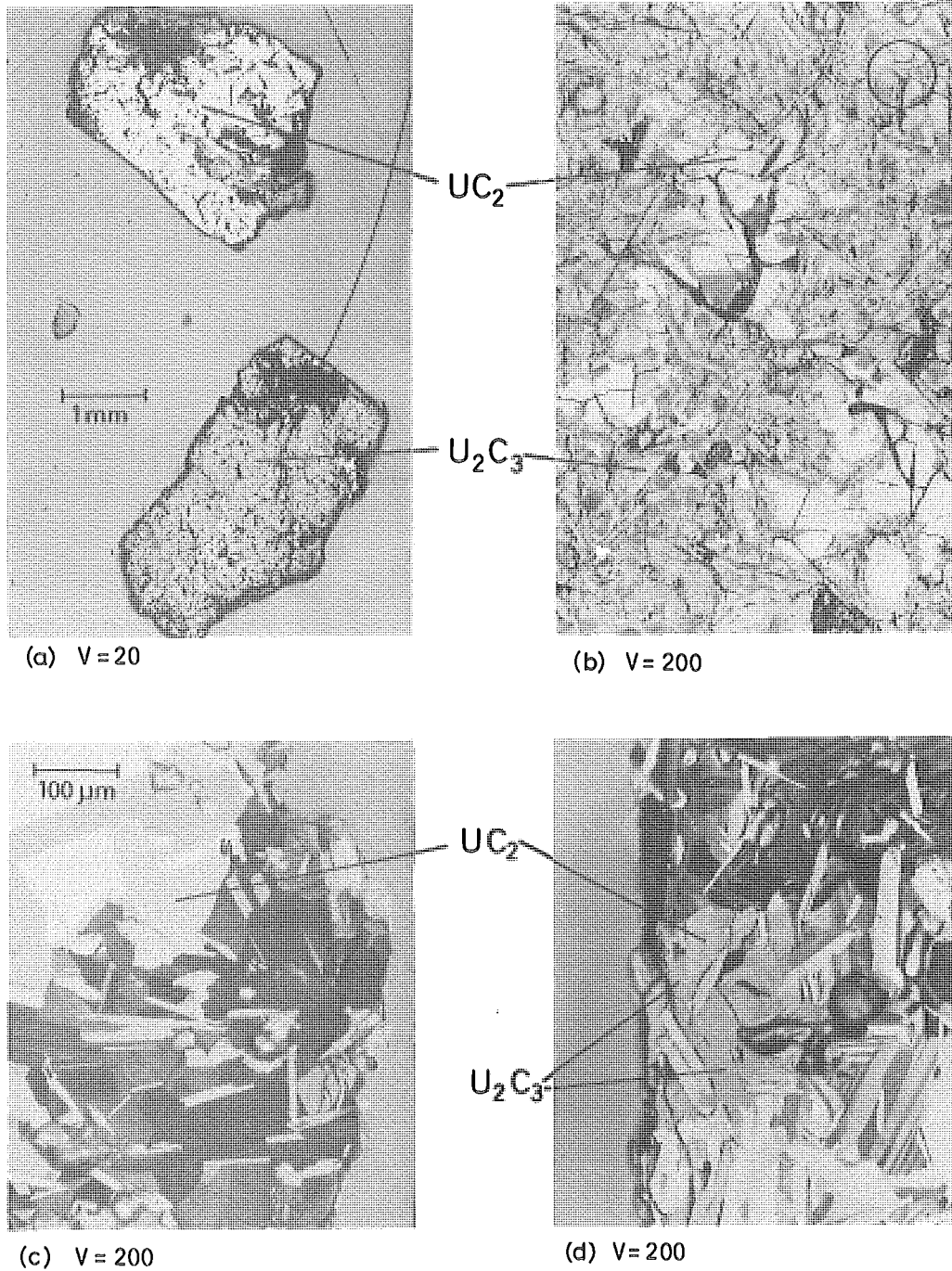


Abb. 16 Reaktionsglühungen an Dicarbiden
(2/3 d. Orig.- Bildgröße)

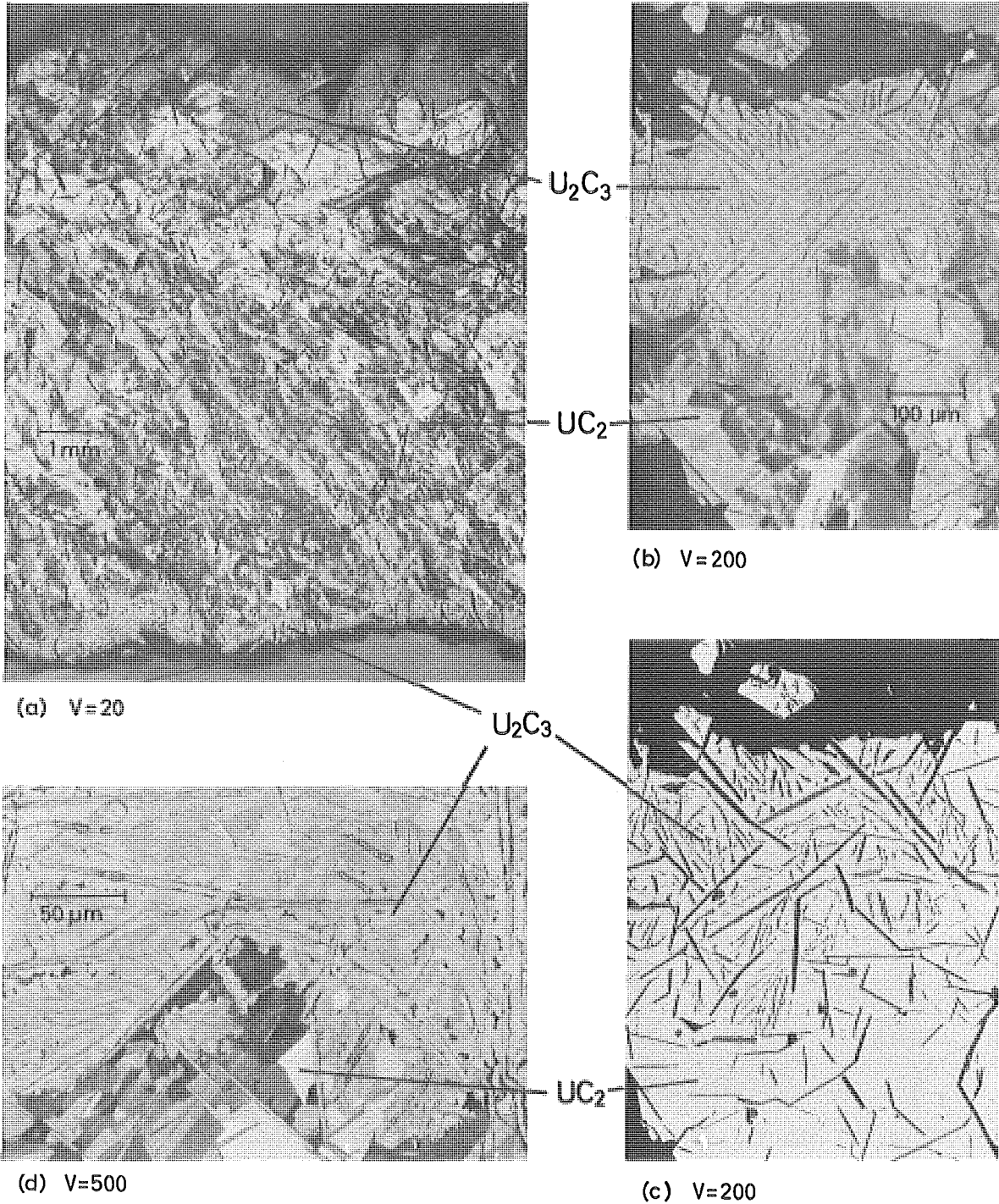


Abb. 17 Dicarbidzerfall nach Schlagbeanspruchung
(2/3 d. Orig.-Bildgröße)

Graphitausscheidungen deutlich: einmal sind sie Ausgangspunkte der Umwandlung zu U_2C_3 , zum anderen begrenzen sie die Umwandlungsbereiche. Möglicherweise entscheidet eine bestimmte Richtungszuordnung zwischen UC_2 -Korn und Graphitlamelle, ob der aus der Matrix-Phase ausgeschiedene Sekundärgraphit angelagert werden kann oder ob der Kohlenstoff am Verlassen der Matrix-Phase gehindert wird.

Aus diesen drei Versuchsreihen wird deutlich, daß eine kinetische Untersuchung nicht an Probestücken durchgeführt werden kann, sondern nur an Material, dem eine definierbare mechanische Energie zugeführt wurde. Die Beschleunigung der U_2C_3 -Bildung infolge mechanischer Zerkleinerung war bereits aus den Ergebnissen der Vorversuche erkennbar.

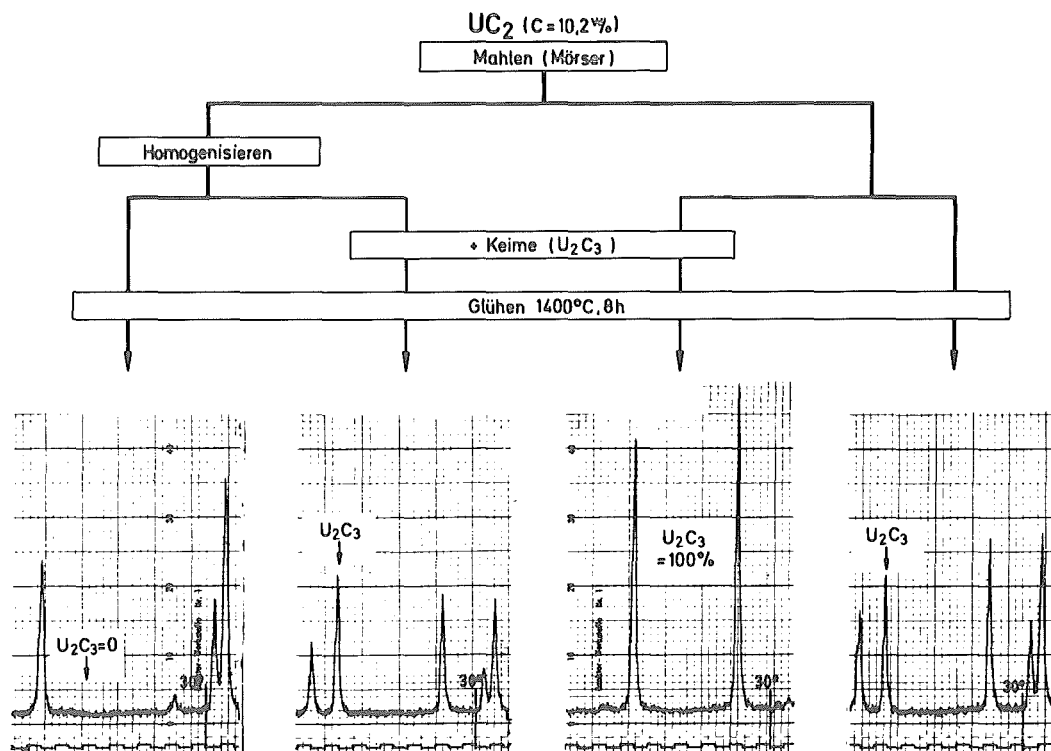


Abb. 18: Vergleichsglühung an Granulaten

Mit der im folgenden beschriebenen Versuchsreihe konnte die aktivierende Wirkung der Zerkleinerung nachgewiesen werden. UC_2 -Material (10,2 Gew.-% C) wurde im Mörser zerkleinert. (Das Behandlungsschema ist in Abb. 18 dargestellt). Ein Teil des Granulates wurde homogenisierend geglüht ($1900^\circ C$). Ferner wurde einem Teil der Proben zerkleinertes U_2C_3 als Keimmaterial zugegeben (etwa 10 % der UC_2 -Menge). Nach einer Glühbehandlung ($1400^\circ C$, 8 h) hat sich das Ausgangsgranulat etwa zur Hälfte umgewandelt, das gekeimte vollständig. Das homogenisierte Granulat zeigt

dagegen keinerlei Umwandlung. Nur wenn U_2C_3 -Keime zugesetzt werden, tritt eine Umwandlung ein. Durch die Homogenisierung werden somit die bei der Zerkleinerung erzeugten Störungen im Gitter ausgeheilt. Glühversuche, die an über längere Zeit (6 Monate) gelagerten Granulaten durchgeführt wurden, zeigen ein entsprechendes Verhalten: das gelagerte Granulat wandelt sich erst um, wenn es vor der Glühung erneut im Mörser behandelt worden ist.

Als letzte Versuchsreihe zur Demonstration des Energieeinflusses werden die Ergebnisse von Preßversuchen an Granulaten aufgeführt.

UC_2 -Granulat mit 10,4 Gew.-% C wurde während der Glühbehandlung mit einem Preßdruck von 360 kp/cm^2 beaufschlagt. Der Umsatz zu U_2C_3 erhöht sich infolge dieser sog. dynamischen Aktivierung erheblich, wie die folgende Tabelle zeigt:

Glüh- temperatur	Glüh- dauer	Umsatz zu U_2C_3 (Gew.-%)	
		Granulat lose geschüttet	unter Preßdruck 360 kp/cm^2
1250°C	4 h	12	50
1250°C	16 h	42	90

Diese Aktivierung infolge einer Heißpressung wurde von JONAS und IMMARI-GEON (56) auch an metallischem Titan, Uran und Zirkonium beobachtet und wird mit einer Zunahme der Frequenzfaktoren unter Spannungseinfluß erklärt.

4.1.5 Graphitausscheidungen in Urancarbid und Betrachtungen zum Kohlenstoffgehalt

Über die beobachteten lamellenartigen Graphitausscheidungen in überstöchiometrischem UC_2 wurde bereits berichtet. Diese Form der Ausscheidung stellt den Regelfall dar, wenn auch zwischen den Lamellen bisweilen kugelartige Graphitausscheidungen auftreten.

An einem Ingot mit 9,1 Gew.-% mittlerem Gesamt-Kohlenstoffgehalt wurde festgestellt, daß die Form der Graphitausscheidung im Zusammenhang mit der Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze zu betrachten ist.

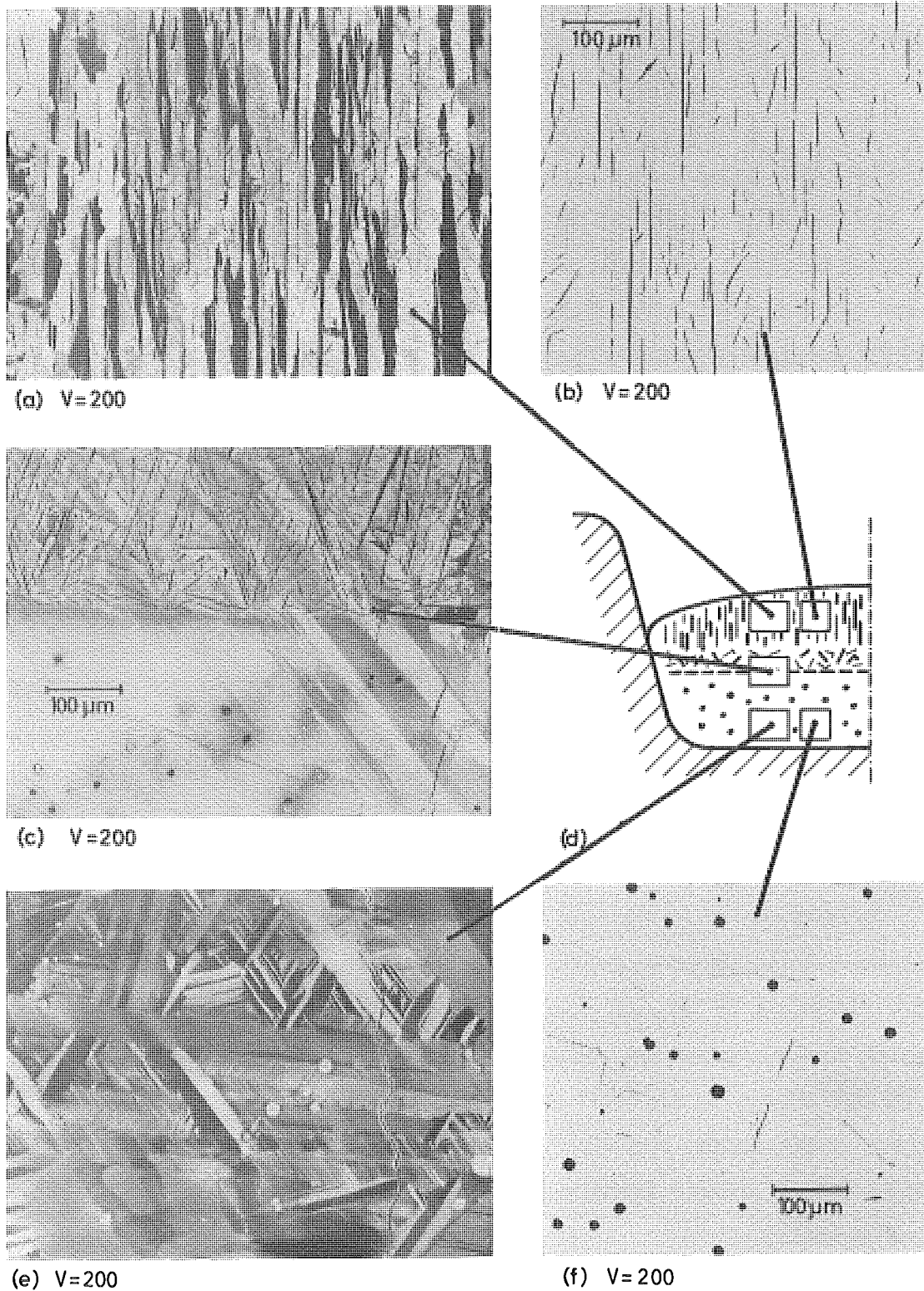


Abb. 20 Charakteristische Graphitausscheidungen im UC₂
(2/3 d. Orig.-Bildgröße)

Das Schmelzen wurde in einer Kupferkoille durchgeführt, bei der eine Nachbearbeitung des Schmelznapfes zu einer besonders intensiven Kühlung des Napfbodens führte. Ein Schliff über den gesamten Ingotquerschnitt läßt deutlich zwei Bereiche erkennen. Der untere Teil enthält ausschließlich globulare, der obere dagegen lamellare Graphitausscheidungen.

In Abb. 20 ist schematisch der Schnitt durch die Ingotfläche mit den zwei charakteristischen Bereichen dargestellt (Abb. 20 d). Innerhalb des lamellaren Bereiches ist nochmals zu unterscheiden zwischen einer Übergangszone (oberer Bereich der Abb. 20 c), in der die Graphitlamellen ohne Vorzugsorientierung regellos verteilt sind (diese Anordnung entspricht der üblichen Erscheinungsform einer überstöchiometrischen U-C-Legierung) und einer deutlichen Orientierung senkrecht zur Ingtoberfläche, die das UC_2 basaltartig erscheinen läßt (Abb. 20 a, geätzt, 20 b, ungeätzt).

Die Bereiche globular-lamellar sind streng voneinander getrennt, wie die Abb. 20 c zeigt. Im unteren Bereich ist ausschließlich globularer Graphit festzustellen (Abb. 20 e, geätzt; 20 f, ungeätzt).

Es wurden Glühversuche am gesamten Ingot durchgeführt, der nach jeder Glühung für die metallographische Untersuchung nachgeschliffen wurde. Im lamellaren Bereich haben sich nach 50-stündiger Glühung bei $1400^{\circ}C$ große U_2C_3 -Bezirke gebildet, während in der globularen Zone keinerlei Umwandlung zu U_2C_3 festgestellt werden konnte.

Die bisherigen Beobachtungen über den Einfluß des Energiezustandes auf das Umwandlungsverhalten hätten ein umgekehrtes Ergebnis erwarten lassen, da infolge der raschen Abkühlung im UC_2 des globularen Bereiches mit Sicherheit eine höhere innere Spannung im Ausgangsmaterial vorliegt. Die Tatsache, daß die Umwandlung nicht in dem Bereich mit den für den Reaktionsablauf günstigen Bedingungen stattfindet, sondern in jenem, in dem bereits eine erhebliche Menge freien Primärgraphits vorliegt, läßt einen Einfluß vorhandener Graphitausscheidungen auf die Initiierung des Dicarbidgefalls vermuten.

Bei dem sphäroid aus der Schmelze entstandenen Graphit dürfte die Anlagerung sekundären Graphits an der Oberfläche, die aus (0001)-Ebenen gebildet ist, im Vergleich zu Anlagerungsmöglichkeiten an den Enden von Graphitlamellen erheblich erschwert sein. In Abb. 17 c ist eine bevorzugte U_2C_3 -Bildung an den Lamellenenden zu erkennen. Diese Beobachtung spricht für die Annahme, daß die Lamellenenden als Senken für den

Kohlenstoff und damit als Ausgangspunkt für die U_2C_3 -Bildung anzusehen sind. Diese Erscheinung wurde zwar mehrfach beobachtet, jedoch nicht häufig genug, um daraus eine allgemeingültige Bestätigung der Annahme herleiten zu können. Die Annahme der behinderten Kohlenstoffanlagerung an Lamellen wird durch folgende Beobachtung noch unterstützt: der sekundäre Graphit läßt sich deutlich von der primären Lamelle unterscheiden. Abb. 13 e zeigt eine Lamelle, bei der der auf beiden Seiten angelagerte Graphit in getrennten Schichten, d.h. also in anderer Orientierung als der Primärgraphit, aufgewachsen ist.

Im Zusammenhang mit den Graphitausscheidungen ist die Frage der Kohlenstofflöslichkeit der Dicarbidphase zu diskutieren. Alle Autoren der Literatur stimmen hinsichtlich der Hypostöchiometrie des Dicarbids bei Raumtemperatur überein. Differenzen bestehen jedoch über den Verlauf der Kohlenstofflöslichkeit bei höheren Temperaturen, insbesondere beim Übergang vom kubischen zum tetragonalen UC_2 .

Nach STORMS (siehe Abb. 1) nimmt die C-Löslichkeit beim Modifikationswechsel sprunghaft ab. Es wird allerdings vermutet, daß die Löslichkeit bei sinkender Temperatur wieder ansteigt. Von IMOTO et al. (26) wurde bei Abschreckversuchen eine höhere Kohlenstofflöslichkeit der tetragonalen UC_2 -Phase festgestellt:

	kubische UC_2 -Phase	tetragonale UC_2 -Phase
C/U-Verhältnis	1,86	1,96

Dieser Befund wurde von SEARS und FERRIS (33) bestätigt (Abb. 19), wenngleich von diesen Autoren der Dicarbidzerfall nicht beobachtet wurde.

Eine Untersuchung der Kohlenstoffgehalte der beiden unterschiedlichen Bereiche der in Abb. 20 dargestellten Probe haben für den gebundenen Kohlenstoff unterschiedliche Konzentrationswerte ergeben.

Kennzeichen des Bereiches	C - Gehalt (Gew. - %)		
	gesamt	frei	gebunden
"lamellar"	$9,342 \pm 0,006$	$1,015 \pm 0,005$	$8,328 \pm 0,008$
"globular"	$8,890 \pm 0,0135$	$0,180 \pm 0,018$	$8,710 \pm 0,017$

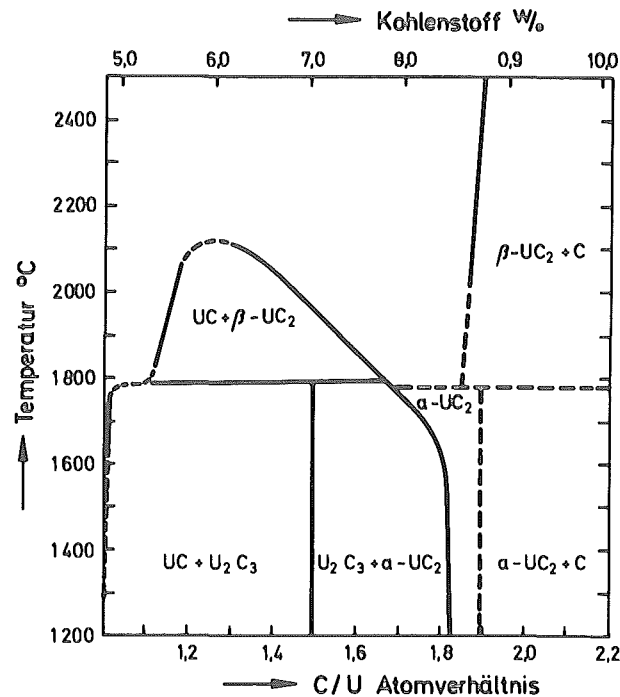


Abb. 19: Phasendiagramm nach SEARS und FERRIS (33)

Daraus ergibt sich, daß die "lamellare" Matrix-Phase in einem Atomverhältnis $C/U = 1,801$ vorliegt, während für die "globulare" das Verhältnis $C/U = 1,892$ beträgt. Eine Deutung des höheren C/U -Verhältnisses im - rasch abgekühlten - "globularen" Bereich als unterkühlte β -Phase scheidet wegen der vorhandenen Zwillingsstruktur aus. Es liegt mit Sicherheit in beiden Phasen tetragonale Struktur vor, wie auch Debye-Scherrer-Aufnahmen gezeigt haben. Außerdem weist die an zahlreichen UC_2 -Schliffen (Ausgangsmaterial) beobachtete Tatsache, daß die Zwillingschene sich über die lamellaren Graphitausscheidungen hinweg fortsetzen, darauf hin, daß dieser Ausscheidungs Vorgang erst bei Temperaturen unterhalb des Wechsels von der kubischen zur tetragonalen Phase einsetzt, d.h. zeitlich der Zwillingsbildung folgt.

Der "globulare" Bereich muß somit bezüglich seines C-Gehaltes als ein eingefrorener Zustand einer U-C-Legierung knapp unterhalb der Temperaturgrenze des Modifikationswechsels angesehen werden. Mit sinkender Temperatur nimmt dann das C/U -Verhältnis ab, der überschüssige Kohlenstoff wird als Graphitlamelle ausgeschieden. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Angaben des Phasendiagramms von STORMS (vergl. Abb. 1) und auch dem von SEARS und FERRIS (Abb. 19), die beide eine Löslichkeitszunahme des UC_2 für Kohlenstoff bei abnehmender Temperatur angeben.

Zum Bildungsmechanismus der Graphitlamellen aus dem kugelförmigen Graphit läßt sich aufgrund mehrfacher Beobachtungen folgendes vermuten: die Graphitkugeln nehmen mit sinkender Temperatur der Schmelze an Größe bis zu einem Oberflächen/Volumen-Verhältnis zu, das durch die Oberflächenspannung kontrolliert wird und temperaturabhängig ist. Danach entsteht aus der Kugel eine Lamelle, was durch einen Vorgang ähnlich dem Spreizen einer Schnecke verbildlicht werden kann. In Abb. 33 f ist diese Zwischenphase zu erkennen: bereits in der Kugel sind diese schneckenförmigen Schalen zu beobachten, und der beginnende Spreizvorgang ist zu erkennen. Bei diesem Schliffbild (ungeätzte U-C-Legierung mit 10 Gew.-% Kohlenstoff) fällt im Vergleich zu den übrigen Schliffbildern von U-C-Legierungen auf, daß die Graphitlamellen nicht geradlinig, sondern fast ausnahmslos in gebogener Form auftreten. Es sei an dieser Stelle vorweggenommen: diese Legierung wurde zur Erreichung einer Sauerstoffkontamination unter CO-Partialdruck geschmolzen.

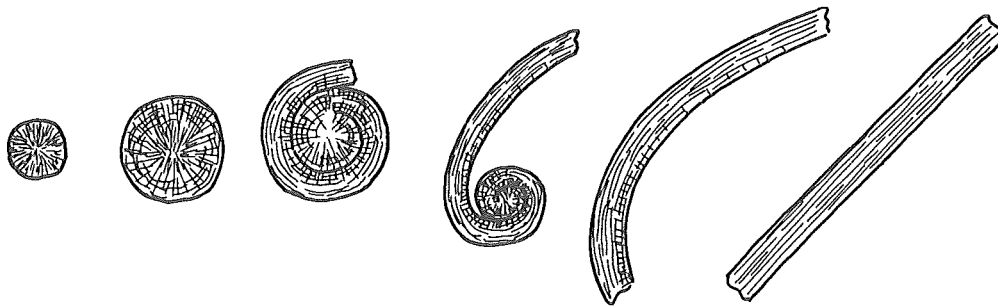
Für den eben diskutierten Fall der unterschiedlichen Erscheinungsform der Graphitausscheidungen muß die Beantwortung der Frage offenbleiben, ob es sich bei dieser Gestalt um einen charakteristischen Sauerstoffeinfluß handelt, oder ob vielmehr eine Übergangsform vom globularen zum lamellaren Graphit vorliegt, die für alle überstöchiometrischen U-C-Legierungen gleichermaßen auftritt. Wegen der unterschiedlichen und nicht reproduzierbar zu handhabenden Abkühlungsverhältnisse entzieht sich dieser Prozeß einer gezielten Untersuchung.

Aus diesen Beobachtungen geht jedoch klar hervor, daß die Kugel- und ebene Lamellenform des Graphits als Grenzfälle anzusehen sind: sie sind Anfangs- und Endzustand einer Ausscheidungsform, die sich im allgemeinen Zustand des Übergangs als gebogene Schale mit einem von Ort zu Ort stetig veränderlichen Krümmungsradius darstellt. Und diese Krümmungsradien nehmen bei hinreichend langsam sinkender Temperatur zu, bis sich als Endzustand die ebene Lamellenform gebildet hat.

Der Vorgang ist schematisch in der Skizze auf Seite 54 dargestellt.

Von LUX, KURZ und GRAGES (76) wurden die Graphitausscheidungen einer eutektischen Ni-C-Legierung im Elektronenstrahlraster-Mikroskop untersucht. Die von den Autoren veröffentlichten Aufnahmen demonstrieren die Morphologie des Graphits auf eindruckvollste Weise. Der schematisch skizzierte Übergang von der Kugel- zur Lamellenform wird an einem Sphäroliten gezeigt, dessen Oberflächenschicht sich gerade

im Zustand der Ablösung befindet.

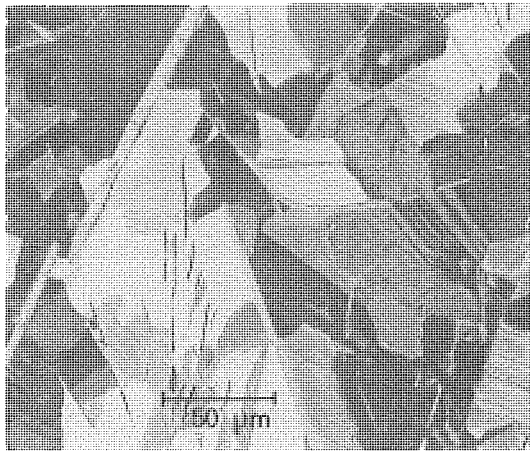


Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Übertragung dieser Beobachtungen auf U-C-Legierungen ausschließlich im Hinblick auf den Primärgraphit möglich ist. Wenn auch zwischen dem Graupelgraphit der zitierten Arbeit und den Graphitabscheidungen in Abb. 36 c und 36 d der vorliegenden Arbeit (vollständig umgewandelte U-C-Legierung mit 7,5 Gew.-% C) sehr große Ähnlichkeit besteht, so ist deren Entstehungsmechanismus gänzlich verschieden, da es sich im zweiten Fall um sekundären Graphit handelt.

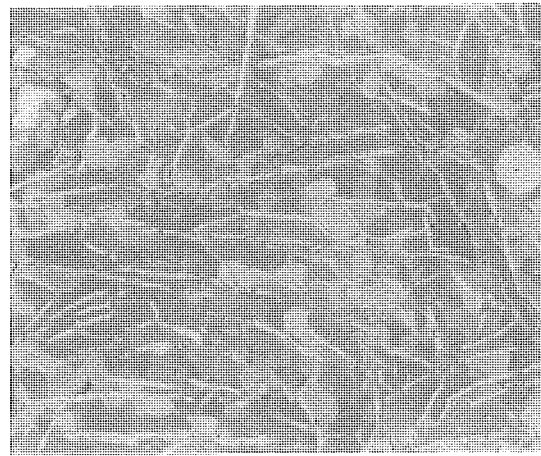
4.1.6 Der Zerfall des U_2C_3 zu UC_2

Bei der Bestimmung der oberen Temperaturgrenze des Stabilitätsbereiches des U_2C_3 wurde eine Reihe von interessanten Schliffrücken zur Rückbildung des UC_2 aufgenommen.

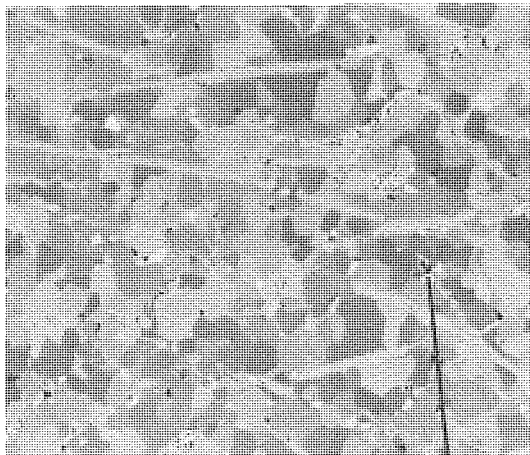
Abb. 21 a zeigt das Ausgangsmaterial und Abb. 21 b die nach einer Glühung ($1350^{\circ}C$, 100 h) vollständig zu U_2C_3 umgewandelte Probe. In diesem U_2C_3 bilden sich nach einer Glühung ($1500^{\circ}C$, 72 h) im Bereich der Graphitlamellen erste UC_2 -Bezirke (Abb. 21 c), die zu einer Auflösung der meisten Graphitlamellen führen, wie Abb. 21 e und 21 f zeigen. Beide Aufnahmen stammen von der gleichen geglühten Probe ($1520^{\circ}C$, 64 h), sind jedoch Bereiche unterschiedlichen Reaktionsstadiums. Die Probe der Abb. 21 d ist nach der Glühung ($1550^{\circ}C$, 24 h) vollständig zu UC_2 umgewandelt. Neben dem UC_2 liegt der freie Graphit an den Korngrenzen und hat nicht



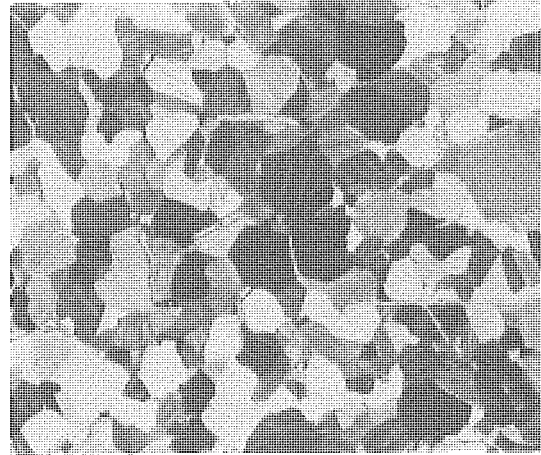
(a) V=500



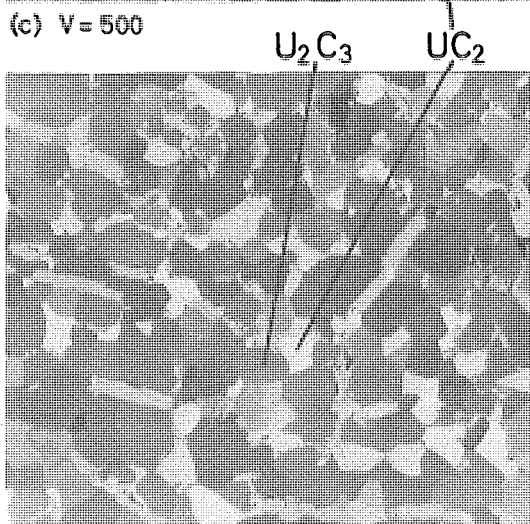
(b) V=500



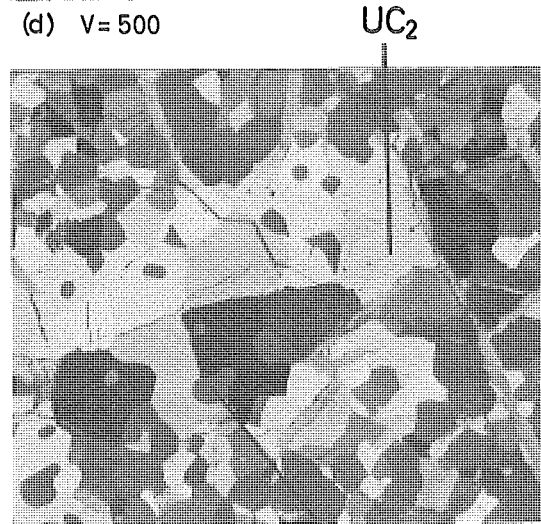
(c) V=500



(d) V=500



(e) V=500



(f) V=500

Abb. 21 Rückbildung des UC_2 aus U_2C_3 bei $T > 1510^\circ C$
(2/3 d. Orig.-Bildgröße)

mehr die ausgeprägte Lamellenstruktur.

Zu beachten ist, daß auch das sich langsam bildende UC_2 ein meliertes Aussehen zeigt, was durch UC-Ausscheidungen verursacht wird. Im vorigen Abschnitt war im Zusammenhang mit dem Kohlenstoffgehalt der beiden UC_2 -Phasen die Folgerichtigkeit dieser UC-Ausscheidungen im UC_2 , wie sie von mehreren Autoren dargestellt wird, diskutiert worden: Ursache sei der Löslichkeitssprung beim Übergang vom kubischen zum tetragonalen UC_2 . Die Tatsache, daß das Monocarbid jedoch auch bei langsamer Bildung des UC_2 in diesem enthalten ist, läßt die Deutung zu, daß die beiden Phasen thermodynamisch im Gleichgewicht stehen könnten und die UC-Plättchen nicht ausschließlich aus der relativen Kohlenstoffverarmung beim Übergang von der kubischen zur tetragonalen UC_2 -Phase zu erklären sind.

4.1.7 Dicarbidzerfall zu UC und C

Der in der Literatur beschriebene Zerfall des UC_2 zu UC und C, wie er von RUDY und BENESOVSKY (25) gefunden worden ist – und zwar so überzeugend, daß ein Zerfall zu U_2C_3 ausgeschlossen wird – konnte in keinem der durchgeführten Experimente bestätigt werden. Eine plausible Erklärung der Ursachen dieser von der neueren Erfahrung abweichenden Beobachtung kann jedoch nicht angegeben werden.

Die bei NICKEL und SAEGER (32) mitgeteilte Beobachtung zu dieser Frage läßt sich auf die bereits beschriebenen UC-Ausscheidungen im UC_2 zurückführen, die sich bei der Wärmebehandlung im UC_2 -Korn bilden.

4.2 Kinetische Untersuchungen zum Dicarbidzerfall

Im Experiment wurde der die Umwandlung zu U_2C_3 aktivierende Einfluß von mechanischer Energie qualitativ eindeutig nachgewiesen. Es kommt nun darauf an, diese Energie in irgendeiner Weise quantitativ zu erfassen, um sie mit einer meßbaren Beschleunigung der Umwandlungsreaktion ins Verhältnis setzen zu können.

Zur kinetischen Untersuchung von Phasenumwandlungen in festen Stoffen werden vorwiegend indirekte Methoden angewendet. Als solche haben vor allem die thermische Analyse, dilatometrische Verfahren, die Messung elektrischer oder magnetischer Eigen-

schaften, sowie Röntgenfeinstrukturuntersuchungen Bedeutung erlangt.

Die Anwendung der thermischen Analyse setzt hinreichend rasch ablaufende Umwandlungsvorgänge und eine meßbare Wärmetönung voraus. Die Dilatometrie verlangt Probengeometrien, die sich mit UC_2 -Material nicht realisieren lassen. Um die Änderung elektrischer Eigenschaften für Meßzwecke zu verwenden, muß hinreichend homogenes und rißfreies Material vorliegen, und für magnetische Messungen sind die Reaktionstemperaturen zu hoch. Die Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie ist aus den bereits erwähnten Gründen ebenfalls nicht brauchbar.

Zur Untersuchung der Umwandlung muß daher ein diskontinuierliches Glühverfahren angewendet werden, bei dem das Material über verschiedene Glühzeiten verschiedenen hohen Temperaturen ausgesetzt wird. Daran anschließend wird eine quantitative Bestimmung der Produktphase vorgenommen.

4.2.1 Mechanische Aktivierung

Die naheliegende Möglichkeit, Stücke des Probenmaterials vor der Glühung unter einem definierten Preßdruck plastisch zu verformen, scheidet wegen der Sprödigkeit des Materials aus. Versuche, schlagartig Energie definierten Betrages in Feststoff-Körper einzubringen, wurden von REINDERS (57) an Glaskugeln und von PRIEMER (58) an technischen Materialien (Kalkstein, Zementklinker) durchgeführt, wobei hinreichend reproduzierbare Werte für die zugeführte Energie gefunden wurden. Dabei wurde die Probe gegen eine Wand geschossen und aus der Impulsänderung der Verlust an kinetischer Energie bestimmt.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Energiezufuhr durch einen Fallkörper: ein Fallkörper der Masse m fällt aus der Höhe H auf die Probe. Aus der Rückprallhöhe h bestimmt man die Verlustenergie, die teils dissipiert, teils als plastische Verformungsarbeit im Gitter gespeichert wird. Nach dieser Methode hat HILDINGER (59,60) gearbeitet und brauchbare Ergebnisse erzielt.

Da jedoch der Verformungsmechanismus entscheidend von der Geometrie des Probenkörpers beeinflußt wird (HERTZsche Pressung), könnten reproduzierbare Ergebnisse nur mit isomorphem, beispielsweise kugelförmigem Material gewonnen werden. Versuche, durch Schmelzen von UC_2 -Pellets Körper gleicher Geometrie zu erzeugen, waren erfolglos.

Da diese Methoden zur Energieeinbringung in das Einzelkorn ausscheiden, muß die Zerstörung des Kornes in Kauf genommen werden. Die Energie wird dann über die bei der Zerkleinerung erzeugte Oberfläche ermittelt.

Voraussetzung, daß ein Festkörper gebrochen wird, ist die Erfüllung einer Kraft- und einer Energiebedingungen. Zur Erfüllung der Kraftbedingung müssen an der Bruchfront die molekularen Zusammenhaltkräfte überwunden werden, die im vorliegenden Fall des spöden Materials durch die molekulare Zerreißspannung gegeben sind. Der Bruch beginnt immer an einem Anriß. Als solcher kann im UC_2 -Material eine Graphitlamelle an der Oberfläche angesehen werden. Nach einer Modellvorstellung, die KOCHENDÖRFER (61) beschrieben hat, werden durch die äußeren Kräfte zusätzliche Versetzungen erzeugt, wenn die Schubspannung infolge dieser äußeren Kräfte größer ist als die notwendige atomare Ablösespannung. Die Versetzungen wandern von ihren Entstehungsorten weg und bilden dreieckige Teilflächen, wenn sie an einem Hindernis zusammenlaufen.

Die Energiebedingung nach GRIFFITH beinhaltet die Forderung, daß, um eine Rißvergrößerung zu bewirken, die angelieferte Energie gleich der beim differentiellen Rißfortschritt aufgenommenen Energie ist. Neben den beiden hauptsächlichen Energieformen (elastische Formänderungsarbeit und freie Grenzflächenenergie) sind nach RUMPF(63) noch mehrere Energieformen zu berücksichtigen wie z.B. strukturelle und thermische Eigenspannungen.

Da es nicht möglich ist, alle Einflußgrößen zu erfassen, kann der Absolutbetrag der Zerkleinerungsenergie nicht bestimmt werden. Mit für die vorliegende Aufgabe hinreichender Genauigkeit lassen sich jedoch die Energie-Differenzbeträge verschiedener Kornfraktionen bestimmen, um eine vergleichende Abschätzung mit der Zunahme der chemischen Aktivierungsenergie durchzuführen.

Die kritische Normalspannung, die zum Bruch und damit zur Schaffung neuer Oberflächen führt, ist nach Arbeiten von SMEKAL (63)

$$\sigma_{\text{krit}} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot \frac{E \cdot \alpha_o}{\lambda_o} \cdot \frac{r_k}{r_o}}$$

mit

α_o = Grenzflächenenergie zur Erzeugung neuer Oberflächen als kennzeichnende Stoffgröße

λ_o = Anfangslänge des Risses an der bruchauslösenden Stelle

- r_k = Krümmungsradius an Reißfront
 r_o = molekulare Wirkungsreichweite

Die gesamte Zerkleinerungsarbeit A wird jedoch nur zu einem geringen Teil in Oberflächenerzeugungsarbeit $\alpha_o \cdot \Delta O$ umgewandelt, der überwiegende Teil geht verloren in Form von Wärme-, Schall- und Schwingungsenergie.

4.2.2. Oberflächenbildungsenergie

Der physikalische Zerkleinerungswirkungsgrad ist definiert als

$$\eta = \frac{\alpha_o \cdot \Delta O}{A_{\text{mech.}}}$$

ΔO = Oberflächenzuwachs

Der physikalische Wirkungsgrad der Einzelkornzerkleinerung wird in der Literatur mit etwa 1 % angegeben (KIESSKALT (64)).

Da die zugeführte Arbeit proportional dem Oberflächenzuwachs ist, interessieren im vorliegenden Fall nur die Differenzbeträge der Oberflächenenergien verschiedener Kornfraktionen. Dazu sind die Oberflächen der Kornfraktionen zu bestimmen.

Die massebezogene spezifische Oberfläche der i -ten Kornfraktionen, die als Rückstand auf dem Sieb mit der Maschenweite k_i verbleibt, beträgt

$$O_i = \frac{6 \cdot f}{\xi \cdot k_z}$$

ξ = Dichte des Kornmaterials ($\xi_{UC_2} = 11,7 \text{ g/cm}^3$)

k_z = mittlerer Korndurchmesser

f = Formfaktor nach HEYWOOD

Nach BATEL (65) erfaßt man die Korngrößenverteilung innerhalb einer Fraktion hinreichend genau, wenn man (an Stelle der üblicherweise benutzten arithmetischen Mittelwerte) den mittleren Korndurchmesser k_z als logarithmischen Mittelwert aus den Maschenweiten k_i und k_{i-1} bestimmt:

$$k_z = \frac{k_{i-1} - k_i}{\ln\left(\frac{k_{i-1}}{k_i}\right)}$$

Bei Kugeln hat der Formfaktor den Wert $f=1$.

Für Erzstaub wurde $f = 1,6$ ermittelt (ULLRICH (66)), der auch für UC_2 -Granulat zugrundegelegt werden kann.

Folgende Kornfraktionen wurden untersucht:

i	k_i	k_{i+1}	k_z	O_i	$\Delta O_i^{(++)}$
	mm	mm	mm	cm^2/g	cm^2/g
1	0,4	0,8	0,577	14,2	(14,2)
2	0,2	0,4	0,290	28,3	14,1
3	0,1	0,2	0,144	57,0	28,7
4	0,033	0,1	0,0598	137,3	80,2
5	0,005 ⁽⁺⁾	0,033	0,01484	552,8	415,5

(+) Der untere Korndurchmesser wurde mikroskopisch aus 100 Meßwerten bestimmt

$\Delta O_i^{(++)} = O_i - O_{i-1}$ Zuwachs an spezifischer Oberfläche

Der Wert für die spezifische Oberflächenenergie von UC_2 wurde geschätzt aus den von MORTIMER und NICHOLAS (67) für einige Metalle carbide bestimmten Werten:

Carbid	α_o (erg/cm ²)
Zr C	700 - 1400
Nb C	1800 - 2700
W C	2200 - 3100

Für UC_2 wurde angenommen: $\alpha_o \approx 2200 \text{ erg/cm}^2 \approx 0,53 \cdot 10^{-4} \text{ cal/cm}^2$

HODKIN et al. (68) untersuchten das Verhältnis der Korngrenzflächenenergie zur Oberflächenenergie von UC und geben einen Wert von 0,38 an, der im Bereich des für kfz-Metalle typischen Verhältniswertes liegt. Deshalb erscheint eine Übertragung der experimentellen Werte auf UC gerechtfertigt und sie wird auch für UC_2

angenommen.

KOCHENDÖRFER (69) weist nachdrücklich darauf hin, daß bei Metallen mit der Rißausbreitung stets eine plastische Verformung verbunden ist, auch wenn der Bruch makroskopisch spröde erfolgt. Durch experimentelle Untersuchungen von OROWAN und von WELLS⁺⁾ ist das Vorhandensein plastischer Verformungen in der Bruchfläche röntgenographisch nachgewiesen worden. Diese örtlichen Formänderungen haben eine Erhöhung der Oberflächenenergie zur Folge. Statt mit der wirklichen Oberflächenenergie ist mit einer effektiven Energie α_{eff} zu rechnen, deren Verhältniswert über eine Ermittlung der Störungsenergie aus der Reflexverbreitung bestimmt wurde:

$$\frac{\alpha_{\text{eff}}}{\alpha_o} \approx 10^3$$

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache erhält man für die einzelnen Kornfraktionen folgende Oberflächenenergien:

i	$A_{o,i}$	$\Delta A_{o,i}$	$A'_{o,i}$	$\Delta A'_{o,i}$
	kcal/g	kcal/g	kcal/mol	kcal/mol
1	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$(7,5 \cdot 10^{-4})$	0,19	(0,19)
2	$15 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,39	0,20
3	$30 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-4}$	0,79	0,40
4	$73 \cdot 10^{-4}$	$43 \cdot 10^{-4}$	1,9	1,1
5	$293 \cdot 10^{-4}$	$220 \cdot 10^{-4}$	7,7	5,8

mit

$A_{o,i} = \alpha_{\text{eff}} \cdot O_i = \text{massebezogene Oberflächenarbeit (kcal/g)}$

$A'_{o,i} = \text{mol-bezogene Oberflächenarbeit (kcal/mol)}$

$\Delta A_{o,i}$ und $\Delta A'_{o,i} = \text{Zuwachs gegenüber der (i-1)-ten Klasse}$

Die Ergebnisse sind in Abb. 22 dargestellt.

Da die experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Kornklassen 1 und 5, d.h. für Grobkorn und Feinkorn, durchgeführt wird (Abschnitt 4.2.5), soll der Fehlerbereich für die Zunahme der Oberflächenbildungsenergie zwischen diesen beiden Granulaten diskutiert werden.

Bei der Bestimmung der Oberflächenzunahme ist der Grobkornfehler ohne Einfluß. Der Feinkornfehler geht stärker ein. Da die Minimalkorngröße aus einer Vielzahl von⁺⁾ zitiert bei KOCHENDÖRFER (69)

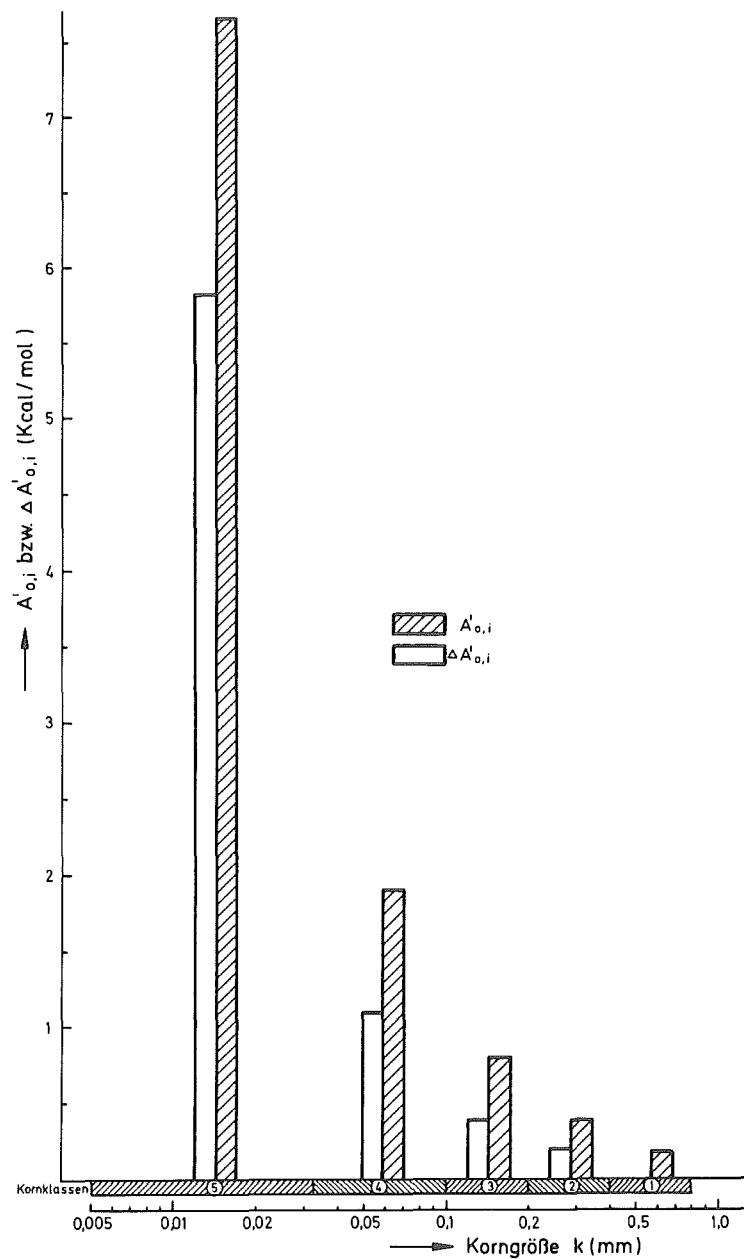


Abb. 22: Oberflächenbildungsenergie der Kornklassen

Meßwerten gewonnen wurde, dürfte der Fehler für den Oberflächenzuwachs mit $\pm 10\%$ hinreichend berücksichtigt sein.

Die spezifische Oberflächenenergie wurde aus experimentellen Werten für Metalle carbide abgeschätzt. Es wird für diesen Schätzwert eine Genauigkeit von $\pm 15\%$ angenommen und für die Berücksichtigung der plastischen Verformung ebenfalls $\pm 15\%$. Damit liegt die Zunahme der Oberflächenbildungsarbeit bei der Überführung von Grobkorn zum Feinkorn im Bereich

$$4,5 \leq A_{o, mech} < 10,5 \quad \text{kcal/mol}$$

Es ist nochmals darauf hinzuweisen, daß in diesem Betrag der "Oberflächenbildungsarbeit" ein erheblicher Anteil plastischer Verformungsarbeit enthalten ist.

4.2.3 Glühversuche an Granulaten

Zur Bestätigung der Ergebnisse der Vorversuche wurden UC_2 -Granulate der 5 Kornfraktionen bei Temperaturen von 1200°C und 1300°C und unterschiedlichen Zeiten geglüht.

Analyse des
Granulates

C (w/o)	O (ppm)	N (ppm)
10,2	250	100

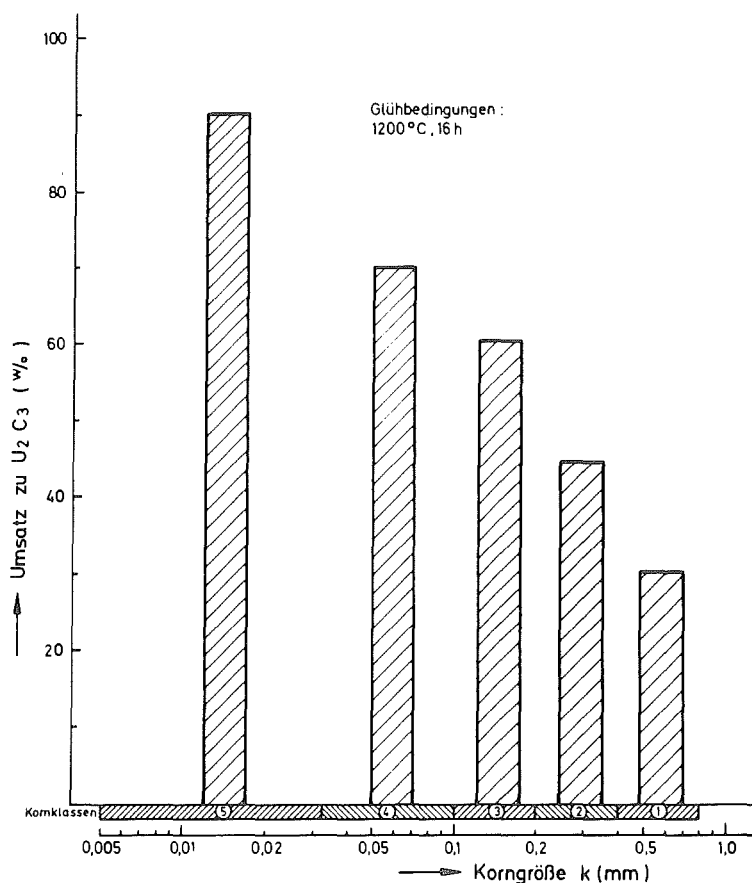


Abb. 23: Granulatglühung 1200°C , 16 h, Umsatz für verschiedene Kornfraktionen

Die Versuche zeigten eine gute Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Umwandlungsraten zu U_2C_3 . Die Umsätze für die mittleren Kornfraktionen 2,3 und 4 lagen er-

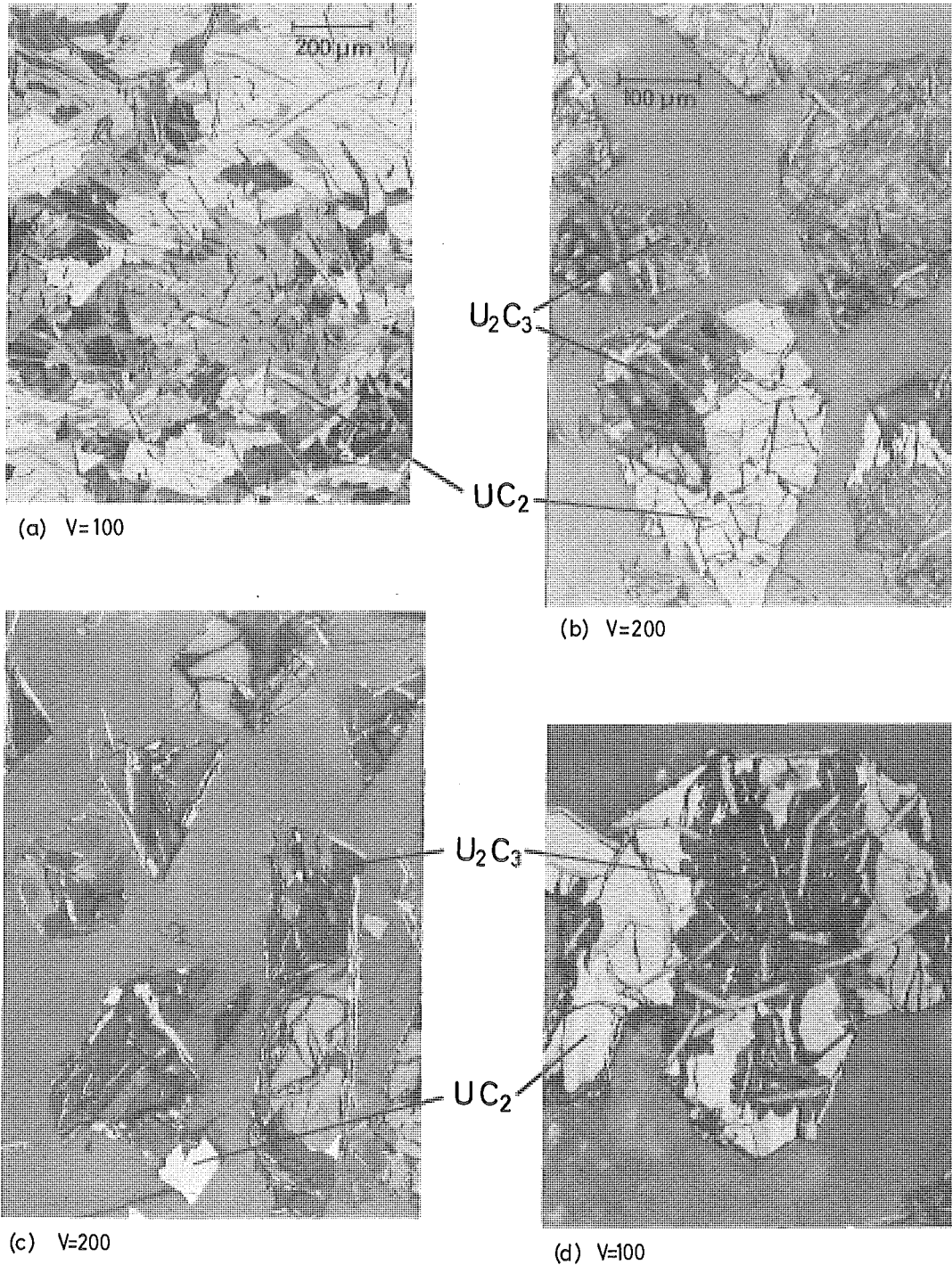


Abb. 24 Glühversuche an Granulaten ($C = 10,2$ Gew.-%)
(2/3 d. Orig.-Bildgröße)

erwartungsgemäß zwischen denen für die Fraktionen 1 und 5 (vergl. Abb. 23). Entsprechendes gilt auch für die Inkubationszeiten. Damit wurde die Annahme bestätigt, daß mit zunehmender Zerkleinerung, d.h. steigenden gespeicherten Energiebeträgen die Bildung des U_2C_3 beschleunigt wird.

Wegen der Notwendigkeit, diskontinuierlich zu arbeiten, mußten die Untersuchungen zur Kinetik auf die Kornfraktionen 1 und 5 (Grob- und Feinkorn) beschränkt werden. Bei der Betrachtung des Vorganges der U_2C_3 -Bildung ist die Frage nach der Verteilung der zugeführten Energie auf die einzelnen Körner des Granulates zu stellen. Von den beiden Möglichkeiten:

1. ein Teil des Granulates ist vollständig umgewandelt, während ein Restteil überhaupt keine Umwandlung zeigt
 2. alle Körner sind mehr oder weniger zu U_2C_3 umgewandelt
- ist der Fall 2 der wahrscheinlichere, wie aus Abb. 24 hervorgeht, die repräsentativ für die ganze Probe ist.

Abb. 24 a zeigt das Ausgangsmaterial. Das Granulat der Fraktion 2 in Abb. 24 b weist nach einer Glühung ($1200^{\circ}C$, 32 h) einen Gesamtumsatz von 70 Gew.-% auf. Die Fraktion 1 (Abb. 24 d) ist nach der Glühung ($1200^{\circ}C$, 32 h) zu 45 Gew.-% umgewandelt. Bei allen Körnern ist zu erkennen, daß infolge der Zerkleinerung eine Auflockerung des Gefüges eingetreten ist. An diesen Lockerstellen beginnt die U_2C_3 -Bildung, was auch an durch Schlag beanspruchten Stückproben mehrfach beobachtet wurde.

4.2.4 Die U_2C_3 -Bildung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

Die Umwandlungsreaktion läuft in zeitlich aufeinanderfolgenden Abschnitten ab:

1. einer Inkubationszeit bis zur Keimbildung
2. einer Periode, während der die Zellen unabhängig voneinander wachsen und die im wesentlichen diffusionsbestimmt ist
3. einer dritten Periode, in der infolge der gegenseitigen Berührung der Zellen eine kontinuierliche Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit zu beobachten ist.

Über die Dauer der Inkubationsperiode in Abhängigkeit von der Temperatur gibt das Zeit-Temperatur-schaubild in Abb. 25 Auskunft.

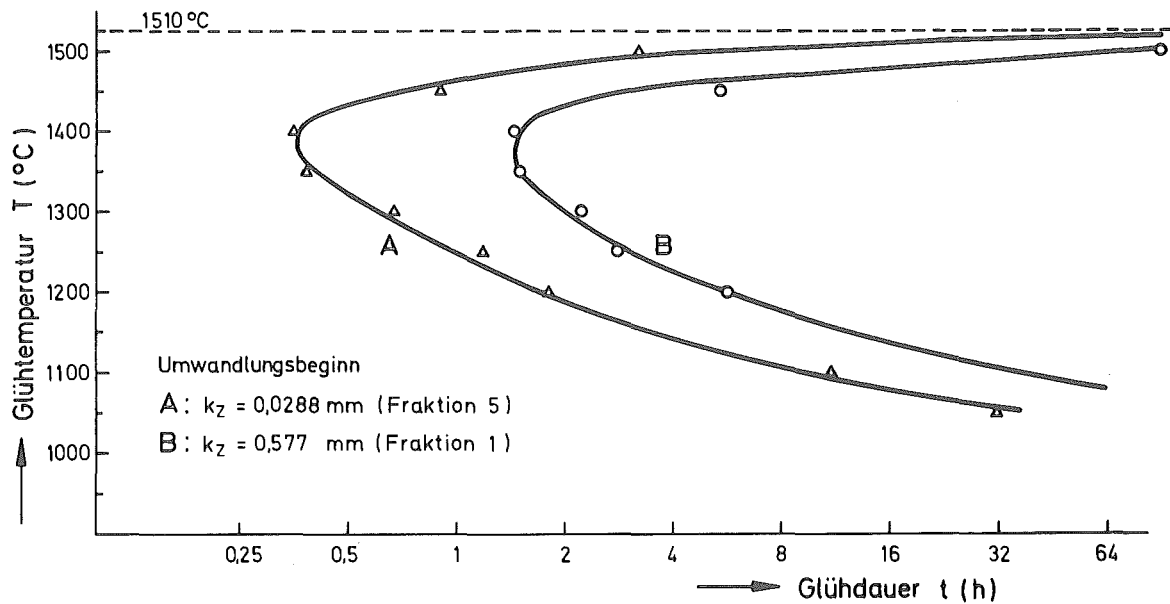


Abb. 25: Umwandlungsschaubild

Reaktionsbeginn für die Fein- und Grobkornfraktionen

Bei verschiedenen Temperaturen ist der Zeitpunkt des beobachteten Umwandlungsbeginns für Grob- und Feinkorn eingetragen. Eine Angabe des Umwandlungsendes ist wegen der häufig beobachteten Unvollständigkeit der Reaktion nicht möglich. Im Temperaturbereich zwischen 1200°C und 1450°C sind die Beobachtungen gut reproduzierbar. Das Verhältnis der Inkubationszeiten der beiden Kornfraktionen ist in diesem Bereich nahezu konstant. Die geringsten Inkubaktionszeiten wurden im Bereich 1350 bis 1400°C beobachtet. In der Nähe der Stabilitätsbereichs-Grenztemperatur läuft die Reaktion wegen der nur geringen freien Reaktionsenthalpie sehr langsam ab. Die Reaktionsisothermen für 1200, 1300 und 1400°C sind in Abb. 26 dargestellt.

Die drei Bereiche (Inkubationszeit, Zellenwachstum, Bereiche der gegenseitigen Wachstumsbehinderung) sind klar bestimmbar. In der Abb. 27 mit linearer Zeitauftragung wird der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Fein- und Grobkorn deutlich.

Die Beobachtung von MALLETT et al. (8) und von SEARS und FERRIS (33), daß die Umwandlung nicht vollständig verläuft, konnte weitgehend bestätigt werden. Eine 100-prozentige Umwandlung konnte auch bei Granulaten erst nach Glühzeiten über 64 Stunden erreicht werden. Die Ursachen der unvollständigen Umwandlung werden im Abschnitt 4.3.3 diskutiert.

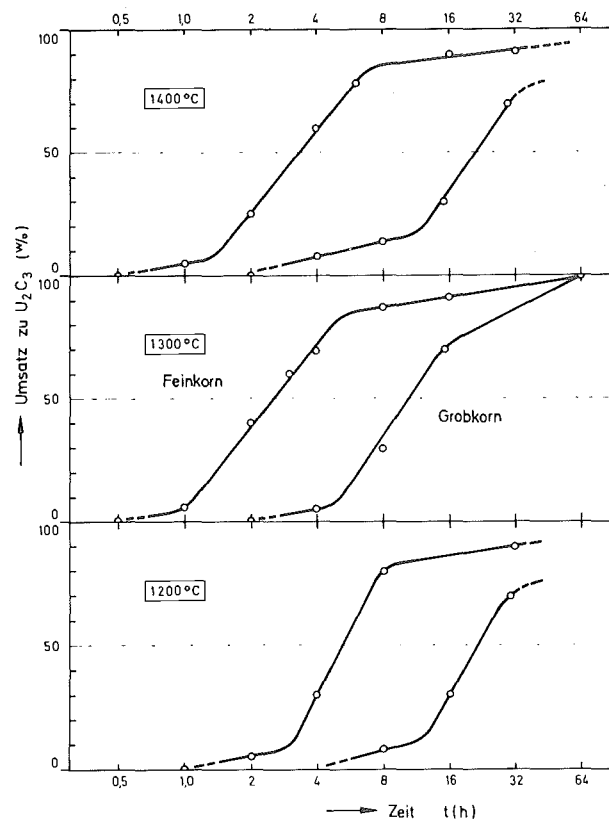


Abb. 26:
Reaktionsisothermen
für Fein- und Grobkorn

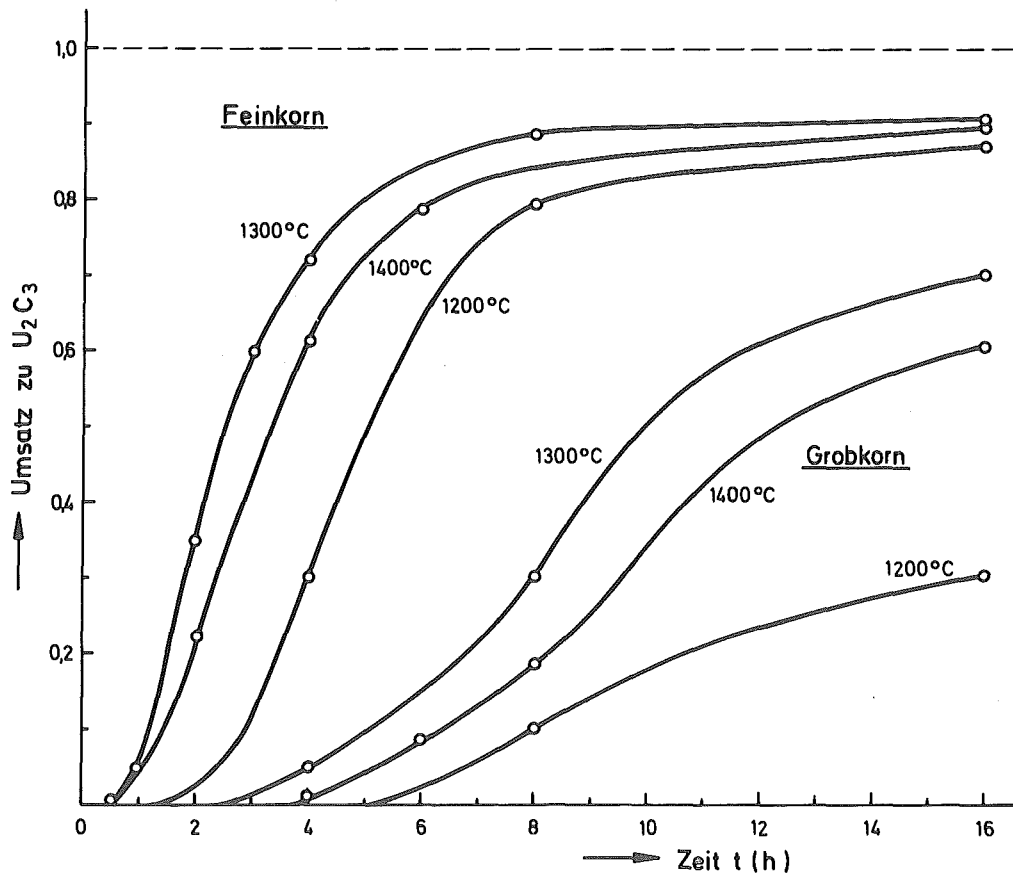


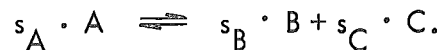
Abb. 27: Reaktionsisothermen für Fein- und Grobkorn

4.2.5 Formalkinetik und Aktivierungsenergie

Die formalkinetische Beschreibung der Reaktion



geht aus von folgendem Reaktionsschema:



Die stöchiometrischen Faktoren betragen $s_A = -2$, $s_B = 1$ und $s_C = 1$.

Die Änderung der Reaktionslaufzahl z , die den Reaktionsablauf beschreibt, ist für die Komponente i des Systems definiert durch

$$dz = \frac{1}{s_i} \cdot dn_i$$

Statt der Molzahl n_i der Reaktionspartner wird zweckmäßigerweise die Masse m_i benutzt.

Für die zeitlichen Änderungen gilt dann:

$$\dot{z} = (s_i \cdot M_i)^{-1} \cdot \dot{m}_i$$

Die Differenz der Molmassen der Matrixphase und der U_2C_3 -Phase ist mit 2,3 % vernachlässigbar gering. Es ist daher unerheblich, ob zur Beschreibung der Reaktion die verschwindende UC_2 -Phase oder die entstehende U_2C_3 -Phase benutzt wird.

Der Vorgang des Zellwachstums stellt sich danach als Reaktion I. Ordnung dar, während der folgende Reaktionsschritt formal von II. Ordnung ist. Diese Aussagen können selbstverständlich nur als grobe Annäherungen angesehen werden, da die Vorgänge beim Ablauf von Reaktionen im festen Zustand ungleich mehr Einflußfaktoren unterworfen sind als Gas- oder Flüssigkeitsreaktionen.

Trotz der Schwierigkeit, auf diesem Wege sichere Absolutwerte der Aktivierungsenergien zu erhalten, kann eine Aussage über den Einfluß der zugeführten mechanischen Energie gewonnen werden.

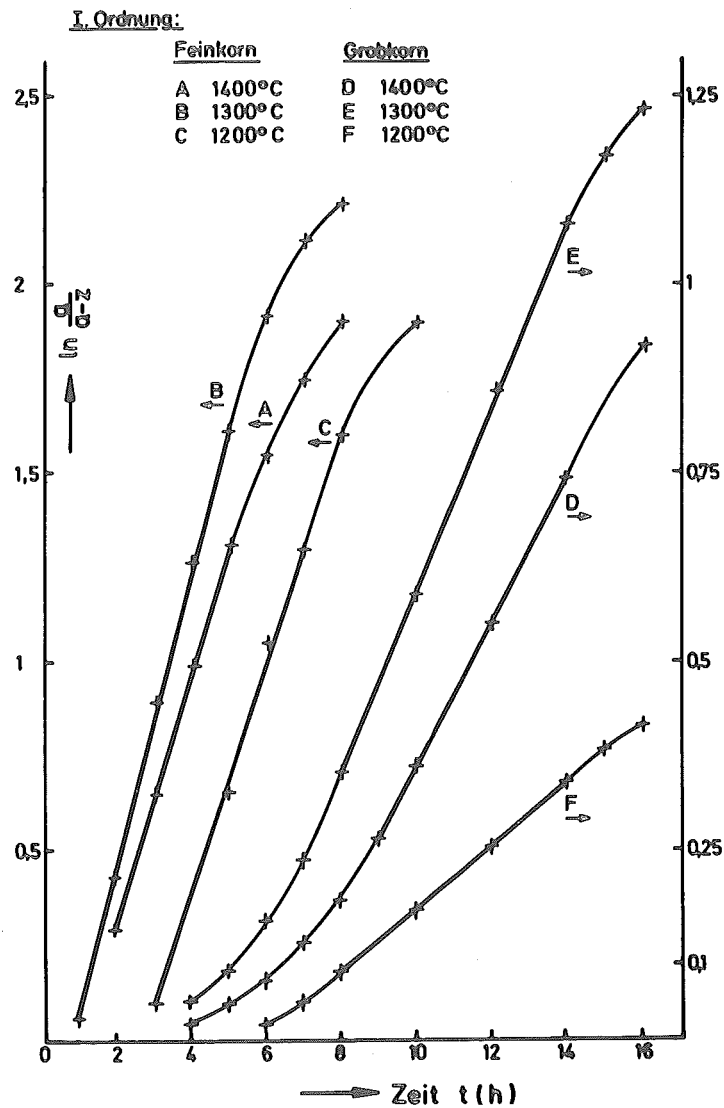


Abb. 28: Graphische Ermittlung der Reaktionsordnung

Aus den Graphen der Abb. 28 ermittelt man die folgenden Geschwindigkeitskonstanten k_i (I. Ordnung):

Temperatur (°C)	$10^5 \cdot k_i$ (sec ⁻¹)	
	Feinkorn	Grobkorn
1400	9,17	2,67
1300	10,64	3,33
1200	8,53	1,17

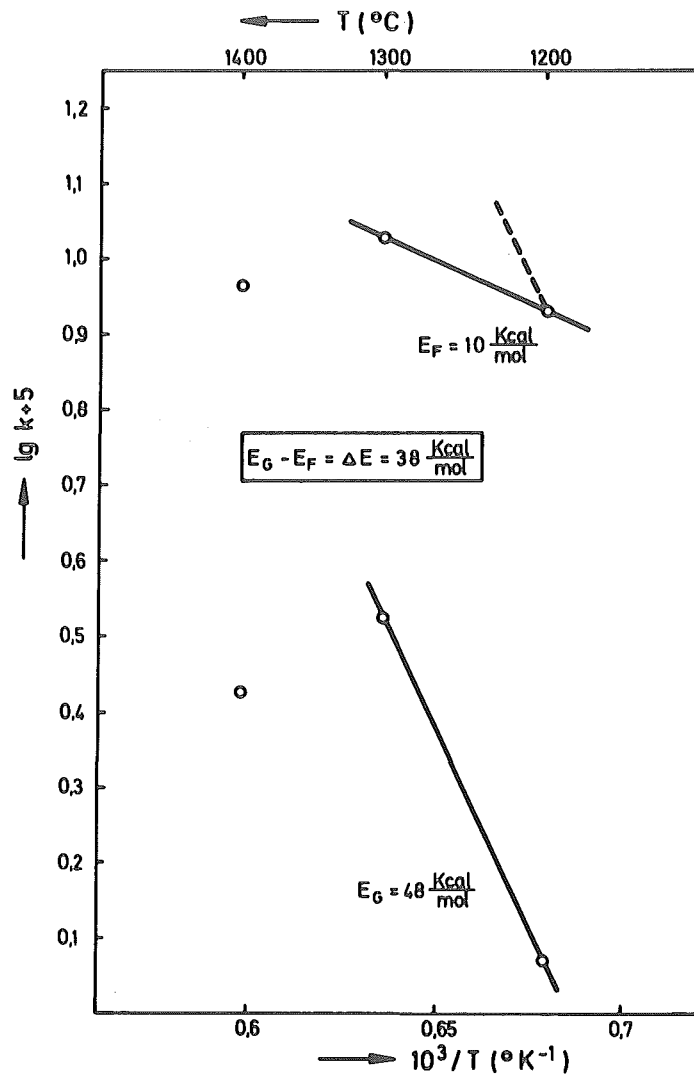


Abb. 29:

ARRHENIUS-Diagramm

Im Arrhenius-Diagramm (Abb. 29) sind die logarithmierten Werte über dem Kehrwert der absoluten Temperatur eingetragen.

Aus den Werten für 1200 und 1300°C läßt sich sowohl für die Feinkorn- als auch für die Grobkornfraktion die Aktivierungsenergie E_F bzw. E_G bestimmen.

Da die Abweichung der Werte für 1400°C gegenüber denen bei 1300°C die gleiche Tendenz haben, dürfte es sich nicht um eine Streuung handeln, sondern um einen Temperatureffekt. Dieser ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß das chemische Potential des Kohlenstoffs bei 1400°C erhöht wird und seine für die Geschwindigkeit des Abtransportes entscheidende Konzentrationsdifferenz scheinbar erniedrigt wird. Da jedoch die Umwandlung des UC_2 zu U_2C_3 durch die Geschwindigkeit des Kohlenstofftransports kontrolliert wird, wird die Geschwindigkeit der Umwandlungsreaktion erniedrigt.

Inwieweit sich dieser Effekt auch schon bei 1300°C bemerkbar macht, ist bei der Fehlerabschätzung zu berücksichtigen.

Aus den Aktivierungsenergien $E_G = 48 \text{ kcal/mol}$ und $E_F = 10 \text{ kcal/mol}$ ergibt sich als Differenz jener Energiewert, der infolge der mechanischen Zerkleinerung von der groben zur feinen Fraktion als reaktionsbeschleunigender Einfluß anzusehen ist und mit der zugeführten Oberflächenbildungsarbeit verglichen werden soll.

Im folgenden wird der Wahrscheinlichkeitsbereich für den Differenzwert der Aktivierungsenergie abgeschätzt. Der Fehler bei der Umsatzmessung wird bereits im graphischen Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend ausgeglichen. Mit einer wesentlichen Unsicherheit ist jedoch die ermittelte Maximumtemperatur behaftet, d.h. jene Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit ihren Maximalwert erreicht. Für die Abschätzung wird der Maximumtemperatur von 1300°C ein Fehlerbereich von $\pm 20^{\circ}\text{C}$ zugeordnet. Ferner ist ein Fehlerbereich der Temperaturmessung von $\pm 10^{\circ}\text{C}$ zu berücksichtigen.

Der oben erwähnte Temperatureinfluß auf die Kohlenstoffkonzentration ist vorwiegend beim Grobkorn von Einfluß, da in diesem Fall die Diffusionswege für den Kohlenstoff größer sind. Die tatsächliche Steigung der Grobkornlinie wäre infolgedessen größer, was die obere Bereichsgrenze erhöhen würde. Für die untere Bereichsgrenze bewirkt dieser Einfluß keine Erweiterung des Fehlerbereichs, da er innerhalb der Temperaturbereichsabschätzung liegt. Daher ergibt sich ein unsymmetrischer Wahrscheinlichkeitsbereich. Die Zahlenwerte sind im folgenden Abschnitt zusammengestellt.

4.2.6 Vergleich zwischen chemischer und mechanischer Aktivierung

Die folgenden Zahlenwerte gestatten einen Vergleich zwischen

- a) der bei der Zerkleinerung von der groben zur feinen Fraktion zugeführten rechnerischen Oberflächenbildungsenergie und
- b) dem experimentell ermittelten Zuwachs an chemischer Aktivierungsenergie infolge der Zerkleinerung.

Bei beiden Werten sind die Wahrscheinlichkeitsbereiche angegeben.

Zuwachs an Oberflächen- bildungsarbeit (kcal/mol)	Zuwachs an experimenteller Aktivierungsenergie (kcal/mol)
$4,5 < \underline{7,5} < 10,5$	$25 < \underline{38} < 57$

Berücksichtigt man, daß sich ein großer Teil der Einflußgrößen gar nicht erfassen läßt, so ist diese Übereinstimmung als befriedigend zu bezeichnen.

Als wesentlichster nicht erfassbarer Einfluß der Zerkleinerung dürfte die Verkürzung der Diffusionswege infolge der Auflockerung des Gefüges innerhalb der Körner sein.

Aus der durchgeführten Abschätzung ergibt sich jedoch, daß der für die Beschleunigung der Umwandlungsreaktion erforderliche Energiebetrag relativ hoch ist. Damit sind die sehr unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse zur Umwandlungsreaktion quantitativ erklärbar, insbesondere der Homogenisierungseinfluß.

Ein möglicher Einfluß der bei der Zerkleinerung erzeugten plastischen Gitterverformung auf die Umwandlung zu U_2C_3 wird im Abschnitt 4.5 diskutiert.

4.3 Einflußgrößen auf den Dicarbid-Zerfall und die Stabilisierung des UC_2

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse von Versuchen an coated particles und an mit Stickstoff bzw. Sauerstoff kontaminiertem Dicarbid diskutiert. Dabei wird in erster Linie die Frage nach einer während des Reaktorbetriebes auftretenden Umwandlung gestellt, und welche Möglichkeiten bestehen, das UC_2 zu stabilisieren.

4.3.1 Neutronenbestrahlung

Um experimentell einen reaktionsbeschleunigenden Einfluß einer Neutronenbestrahlung nachzuweisen, wurden zuerst Langzeitglühungen an unbestrahltem Partikelmaterial durchgeführt. Über die Vorgeschichte, d.h. über die Wärmebehandlung bei der Beschichtung gibt die Tabelle im Abschnitt 3.1.4 Auskunft. Bei den einführenden Versuchen (Abschnitt 4.1.1) an einigen Partikelsorten war bereits festgestellt worden, daß eine Umwandlung zu U_2C_3 nicht eintritt. Auch die systematischen Versuche bei Temperaturen von 1200, 1300 und 1400°C über Glühzeiten bis zu 500 Stun-

den ergaben, daß die Dicarbidphase stabil ist.

Betrachtet man einerseits die Vorgeschichte der beschichteten Teilchen und andererseits die Stabilität von dicarbidischem Ingotmaterial, das bei 1900°C homogenisierend geglüht wurde, dann ist die Wirkung der Wärmebehandlung bei dem Beschichtungsprozeß der einer Homogenisierung gleichzusetzen: etwa vorhandene Spannungen im Gitter werden beseitigt.

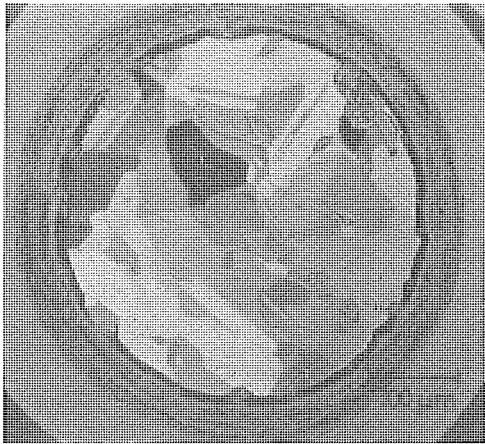
In Abb. 30 sind einige Schlifffbilder wiedergegeben, die für die unbestrahlten Partikel typisch sind. Beim Partikeltyp M (Abb. 30 a, 30 b) wurde überwiegend ein großes UC_2 -Korn mit stark hervortretenden UC-Ausscheidungen beobachtet, wie es für Material typisch ist, das längere Zeit knapp oberhalb der Stabilitätsgrenze (d.h. oberhalb 1510°C) geglüht wurde. Die Zwillingsbildung ist nur schwach vertreten.

Durch das Herstellungsverfahren der Kerne bedingt liegt Ausgangsgraphit in Form grober Brocken vor, die von den aus der Schmelze entstehenden Graphitlamellen deutlich verschieden sind.

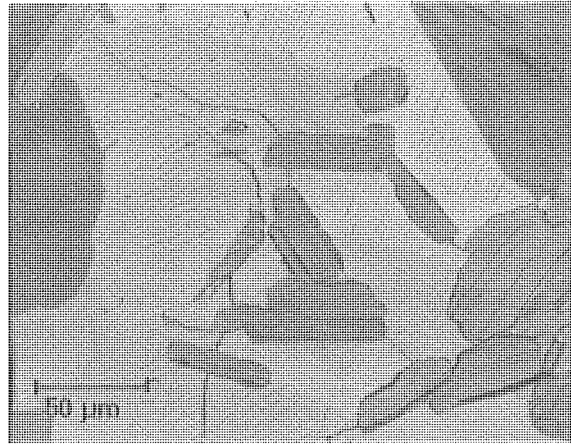
Die Partikel vom Typ W2 (Abb. 30 c, 30 d) weisen erheblich stärkere Zwillingsbildung auf. Die Schriffe sind typisch für Teilchen, deren äußere Pyrokohlenstoffschicht bei Temperaturen über 2000°C aufgebracht wurde. Markante Zwillingsbildung wird einerseits bei stickstoffkontaminiertem UC_2 beobachtet (vergl. Abschnitt 4.3.3), andererseits ist sie für UC_2 typisch, das nach einer Glühung um 2000°C abgeschreckt wurde, wie die Abb. 30 f und 30 g deutlich machen. Abb. 30 f zeigt UC_2 -Kerne vom Typ M6 im Ausgangszustand und Abb. 30 g dieses Material im abgeschreckten Zustand. Beim abgeschreckten UC_2 ist eine starke Zunahme der Zwillingsbildung zu verzeichnen. Die Frage, welche dieser beiden Ursachen zur Zwillingsbildung beim Partikeltyp W geführt hat, ist nicht eindeutig zu beantworten, obwohl es für die Beurteilung der Umwandlungswahrscheinlichkeit von großer Bedeutung wäre.

Die im Dounreay-Reaktor bestrahlten coated particles wurden im Anschluß an die Bestrahlung (Bestrahlungsbedingungen siehe Abschnitt 3.4.1) metallographisch untersucht ⁺⁾ . Bei keiner der untersuchten Proben wurde U_2C_3 festgestellt, und die UC_2 -Kerne zeigten auch keine signifikanten Änderungen im Erscheinungsbild der Schlifffläche.

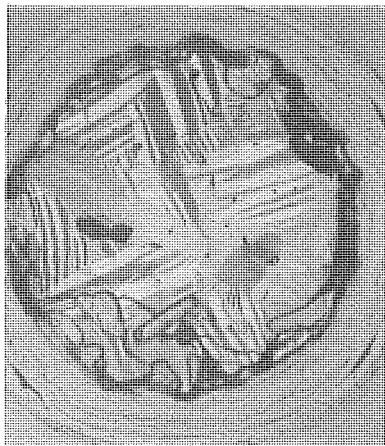
⁺⁾ Untersuchungen wurden im Brennstoffzellen-Labor der KFA Jülich von Herrn Dipl.Ing. B. Thiele durchgeführt, dem ich hiermit besten Dank sage.



(a) V=200



(b) V=500



(c) V=200



(d) V=500



(e) V=500



(f) V=200



(g) V=100

Abb. 30 UC_2 -Kerne von coated particles, unbestrahlt.
(2/3 d. Orig.-Bildgröße)

Nach einer Lagerzeit von 6 Monaten war die Aktivität des Materials soweit abgeklungen, daß Versuche zur thermischen Behandlung vorgenommen werden konnten.

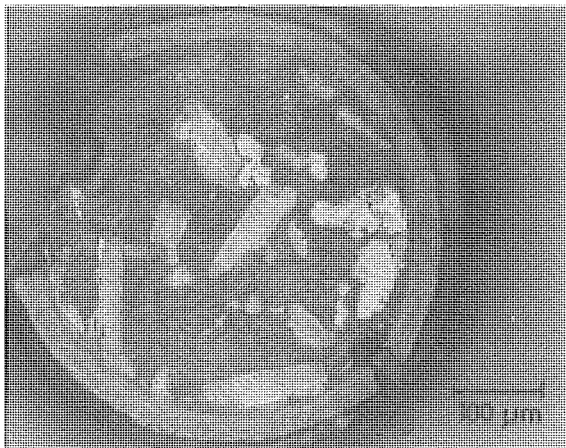
Es wurden Dauerglühungen über 130 und 500 Stunden bei 1300 und 1400°C durchgeführt. Die metallographische Untersuchung ergab, daß in der überwiegenden Zahl keine Umwandlung eingetreten war. Bei einer Anzahl von Partikeln war eine Beobachtung nicht möglich, da während des Reaktortests die Hülle zerstört worden war, was zur vollständigen Oxidation des Kernmaterials führte (Abb. 31 a). Bei den Partikelsorten W1 bis W4 (Abb. 31 b), die bei der Bestrahlung einer Temperatur von 1150°C ausgesetzt waren, waren keine Veränderungen festzustellen. Gesinterte Partikelkerne vom Typ W5 zeigten zum Teil starke Rekristallisationserscheinungen, besonders im äußeren Bereich des Kerns (Abb. 31 c und 31 d), jedoch keine Umwandlung zu U_2C_3 .

An zwei Kernen vom Typ M wurde jedoch U_2C_3 -Bildung beobachtet. Im ersten Fall (Abb. 31 e und 31 f) hatte sich bei einem Partikel der Sorte M2 (Bestrahlungsbedingungen $1,5 \cdot 10^{22}$ Neutronen/cm², 1150°C) nach einer Glühung (1300°C, 130 h) ein U_2C_3 -Bereich gebildet. Die Abb. 31 f läßt erkennen, daß die Umwandlung einerseits im Bereich eines Risses begann und sich der ausgeschiedene Kohlenstoff als Graphit im Riß anreicherte. Andererseits beobachtet man U_2C_3 -Bezirke an den Zwillingsgrenzen und in unmittelbarer Nachbarschaft zu Graphitbrocken.

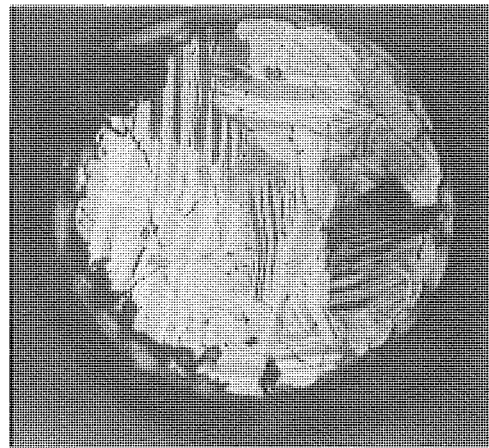
Im zweiten Fall hat sich ein Partikelkern der Sorte M4 (Bestrahlungsbedingungen $1,5 \cdot 10^{22}$ Neutronen/cm², 1150°C) nach einer Glühung (1400°C, 500 h) vollständig zu U_2C_3 umgewandelt (Abb. 32). Drei der vier Partikel in Abb. 32 a liegen als UC_2 vor, eines davon mit starker Zwillingsbildung. Das umgewandelte Partikel weist besonders zahlreiche Graphiteinlagerungen auf. Da eine solche Vielzahl von Einlagerungen bei Kernen mit starker Zwillingsbildung äußerst selten beobachtet wurde, ist zu vermuten, daß der umgewandelte Kern eine Ausgangsstruktur ähnlich dem Kern in Abb. 32 b hatte. Die Erfahrungen über die Umwandlung in überstöchiometrischem Di-carbid läßt den Schluß zu, daß die extreme Häufigkeit der Graphitstücke in diesen UC_2 -Kernen mit Sicherheit eine der Ursachen für die vollständige U_2C_3 -Bildung ist.

Die vorliegenden Beobachtungen über die Bildung von U_2C_3 in UC_2 -Partikelkernen sind somit auf drei Einflüsse zurückzuführen:

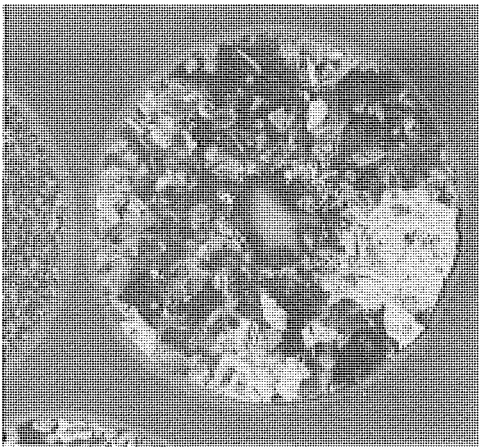
- a) auf das Vorhandensein von Rissen
- b) auf Zwillingsgrenzen
- c) auf die Anwesenheit zahlreicher Graphitstücke



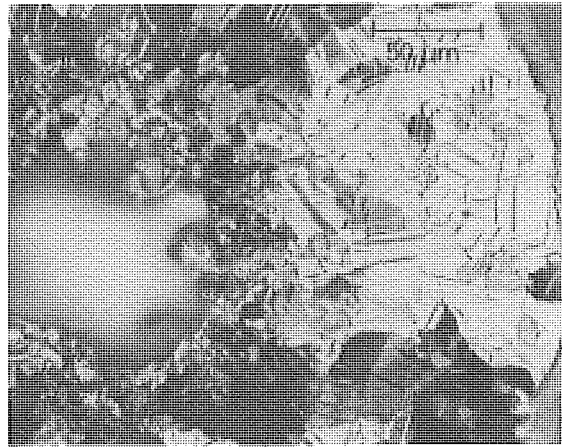
(a) V=200



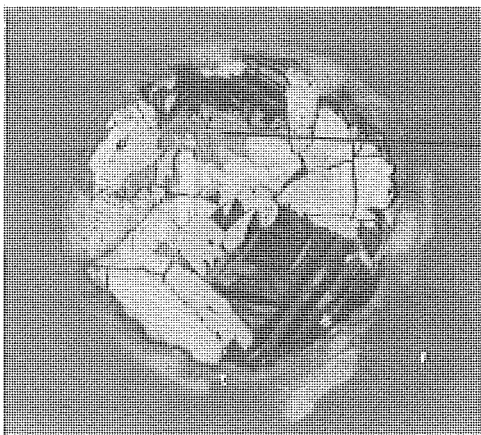
(b) V=200



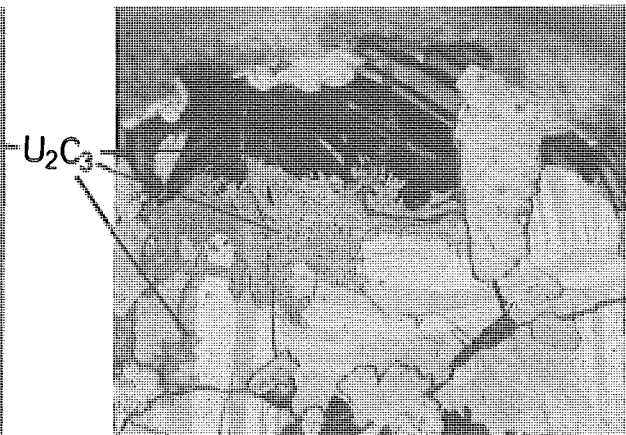
(c) V=200



(d) V=500



(e) V=200



(f) V=500

Abb. 31 Kerne von coated particles, bestrahlt, (e) u. (f) geglüht (1300°C, 130 h)
(2/3 d. Orig.-Bildgröße)

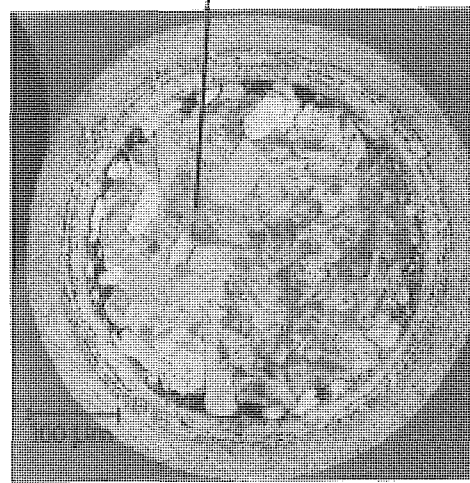
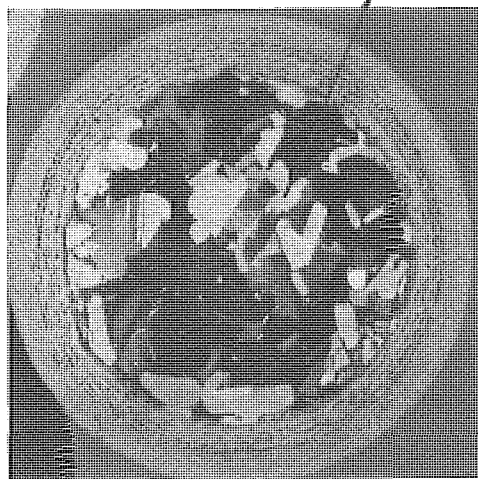
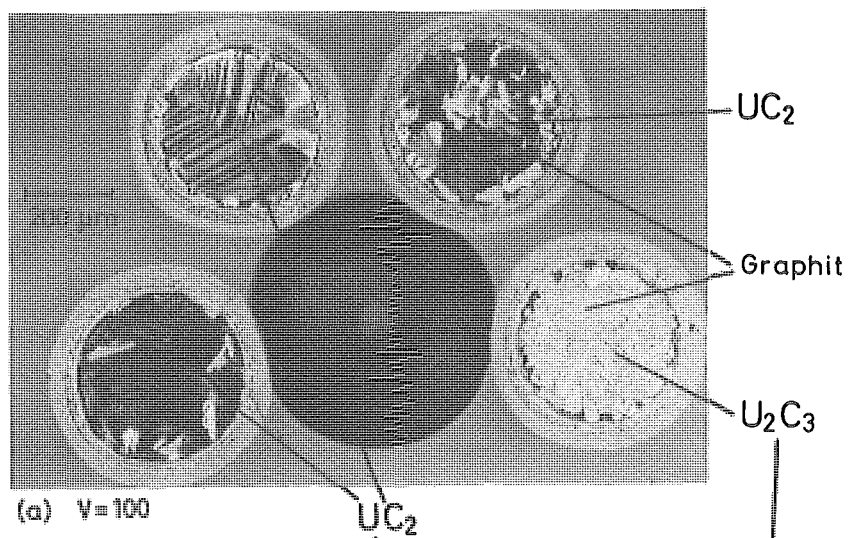
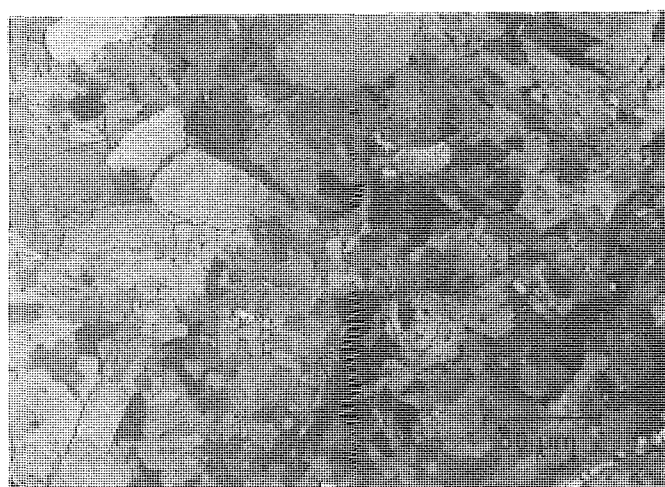


Abb. 32

Kerne von coated particles,
bestrahlt u. geglüht (1400°C, 500 h)
(2/3 d. Orig.-Bildgröße)



(d) $V=500$

U_2C_3

Die Vermutung, daß die Bestrahlungstemperatur von entscheidendem Einfluß auf die Umwandlung ist, weil bei höherer Temperatur eine Ausheilung der erzeugten Gitterstörungen stattfindet, konnte durch die Versuche nicht bestätigt werden. Die vollständige Umwandlung trat im Gegenteil bei einem Kern auf, der mit 1150°C der höchsten Temperatur bei der Bestrahlung ausgesetzt war, während bei den Partikeln vom Typ M6 und M6a (abgeschreckt), die bei 150°C bestrahlt worden waren (MERLIN-Versuch, niedrige Dosis!) keine Umwandlung zu verzeichnen war.

Um eine umfassende und befriedigende Beurteilung dieser Vorgänge im UC_2 unter Neutronenbestrahlung vornehmen zu können, sind die seither veröffentlichten Arbeiten nicht ausreichend. In einigen Teilfragen sind jedoch interessante Feststellungen getroffen worden, die im folgenden mit Bezugnahme auf die eigenen Arbeiten diskutiert werden.

Über einen Temperatureinfluß auf die Clusterbildung haben EYRE und SOLE (70) berichtet. Sie untersuchten hyperstöchiometrische UC-Einkristalle unter Neutronenbestrahlung bis zu $5,4 \cdot 10^{16}$ Spaltungen pro cm^3 bei einer Bestrahlungstemperatur von 130°C . Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß ab einer Fluenz von $9 \cdot 10^{16} \text{ n/cm}^2$ im UC Punktdefekt-Clusters entstehen, die sich als schwarze Flecken mit Durchmessern von etwa 100 \AA abbilden.

In den UC_2 -Plättchen entstehen diese Clusters erst bei hoher Fluenz, und sie haben auch eine wesentlich geringere Ausdehnung als die Clusters im UC. Eine Wärmebehandlung ergab folgendes Temperaturverhalten der Clusters:

Im Temperaturbereich $700 - 900^{\circ}\text{C}$ nimmt die Zahl der Clusters ab, während bei 1300°C sich die einzelnen Cluster als Ringe von 500 \AA um die UC_2 -Plättchen zusammenlagern. Im UC_2 sind die U-C-Bindungen zwar schwächer als im UC, zum Aufbrechen der C-C-Paare ist jedoch ein bestimmter Energiebetrag erforderlich. Möglicherweise werden bei zu geringer Energie die Paare lediglich in Schwingung versetzt und die zugeführte Energie wird dissipiert.

Grundsätzlich dürfte jedoch eine Übertragbarkeit der obigen Ergebnisse möglich sein. Dann wäre auch das Ergebnis der Wärmebehandlung der bestrahlten coated particles plausibel: in dem bei Temperaturen von 750°C bestrahlten Partikeln konnte die Akkumulation der Cluster nicht in dem Maße stattfinden wie in den bei 1150°C bestrahlten, und infolge dieser Störung trat im letzteren Fall die U_2C_3 -Bildung auf. Die Beweiskraft dieser Beobachtung ist selbstverständlich gering, da nur in zwei von 30 Fällen die Umwandlung zu U_2C_3 beobachtet wurde.

Von CLOUGH (74) wurde bei einer Untersuchung über das strahleninduzierte Kriechen an hyperstöchiometrischem UC festgestellt, daß eine Umwandlung zu U_2C_3 unter Neutroneneinfluß ($3 \cdot 10^{19}$ Sp./cm³) und einer äußeren Kraft (27 N/cm²) bereits bei 800°C zu vermuten ist. Zusammen mit den Aussagen von EYRE und SOLE ließe sich diese Tatsache auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen entstehenden und verschwindenden Clusters zugunsten der Cluster-Agglomeration zurückführen.

Die Tendenz zur Bildung größerer Fehlstellen mit steigender Strahlenbelastung wurde von CHILDS, RUCKMAN und BUXTON (72) ebenfalls beobachtet. Eine exakte Deutung der Zusammenhänge für UC_2 ist nicht möglich. Die von den Verfassern angegebenen Diagramme über die Zunahme des Widerstandes in Abhängigkeit von der Bestrahlung erlauben jedoch einen Vergleich zwischen den Verhältnissen zwischen UC_2 und UC: Die Widerstandsänderung ist bei UC_2 nur etwa 1/3 geringer als bei UC, während bei U_2C_3 ein wesentlich geringerer Strahleneinfluß festgestellt wurde, der nach einer Glühbehandlung bei 400°C bereits rückgängig gemacht wird.

Eine Anomalie beobachteten die Verfasser jedoch beim UC_2 . Während bei der Wärmebehandlung im Bereich zwischen 600 und 1000°C der Ausgangswert des Widerstandes erreicht wurde, stieg er im Temperaturbereich 1200 - 1500°C auf Werte an, die weit über denen im Anschluß an die Bestrahlung gemessenen lagen. Diese Tatsache ist als ein sicheres Indiz dafür zu werten, daß in diesem Falle die Zersetzung des UC_2 zu $U_2C_3 + C$ eingesetzt hatte.

Die Bestrahlungsversuche, die von SAYER et al (73) an UC_2 -Kernen (1250°C, 4,3 % fima) durchgeführt wurden, ließen die Vermutung zu, daß eine Phasenänderung auftritt. Eine eindeutige Identifizierung der entstandenen Phasen war den Autoren jedoch nicht möglich, obwohl U_2C_3 zu vermuten war.

Durch die eigenen Versuche konnte jedoch die Vermutung dieser Autoren bestätigt werden: die Bildung von U_2C_3 in dicarbidischen Kernen ist durchaus möglich. Mit Sicherheit kann jedoch gesagt werden, daß infolge der unterschiedlichen Vorgeschichte der Kerne sowohl bei der Herstellung als auch während der Beschichtung eine Vielzahl von Einflußgrößen auftreten, die im Gegensatz zur Wirkung der Neutronenbestrahlung einen die Umwandlungsreaktion hemmenden Einfluß haben. Eine thermische Behandlung muß also nicht zwangsläufig zu einer U_2C_3 -Bildung in sämtlichen Kernen führen. Über einen die Umwandlung wesentlich hemmenden Einfluß-

faktor wird im Abschnitt 4.3.3 berichtet.

4.3.2 Dicarbidzerfall bei Sauerstoffkontamination

Über die mangelhafte Reproduzierbarkeit bei der Erzeugung einer gezielten Sauerstoffkontamination war bereits berichtet worden. Ferner ergeben sich Schwierigkeiten bei der Definition des Sauerstoffgehaltes einer U-C-Legierung. Bei einer unter einem CO-Partialdruck von 500 Torr erschmolzenen U-C-Legierung mit 10,4 Gew.-% Kohlenstoff wurde für die Probenmitte ein Sauerstoffgehalt von 1000 ppm, für die Randzone dagegen von 1300 ppm ermittelt. Über die Breite dieser Randzone konnte jedoch auch auf mikroanalytischem Wege mit Hilfe einer Elektronenstrahl-Mikrosonde⁺⁾ keine befriedigende Aussage gewonnen werden, da wegen der hohen Absorptionswerte des Urans die relativ geringen Differenzwerte der Sauerstoffkonzentration nicht hervortreten.

Einige experimentelle Ergebnisse von Reaktionsglühungen lassen sich jedoch mit ziemlich hoher Wahrscheinlichkeit auf einen Sauerstoffeinfluß zurückführen.

In Abb. 33 a und 33 b sind die Schlifffbilder einer geglühten (1400°C, 50 h) U-C-Legierung mit 10,2 Gew.-% Kohlenstoff, 300 ppm Sauerstoff (Probenmitte) und 60 ppm Stickstoff wiedergegeben: der Bereich, der aus der Mitte des Ingots stammt, hat sich vollständig zu U_2C_3 umgewandelt, während die Ingot-Randzone (oberer Bereich, in Abb. 33 b als Ausschnitt) nach dieser relativ langen Glühdauer keinerlei Umwandlung zeigt. Diese Tatsache kann auf den höheren Sauerstoffgehalt der Randschicht zurückgeführt werden, der somit eine stabilisierende Wirkung auf das UC_2 ausübt. Allerdings spricht ein Glühversuch an U-C-Granulat auch für eine andere Interpretation dieser Beobachtung. Granulat der oben angegebenen Legierung mit einem Sauerstoffgehalt von 1000 ppm ergab nach 8 Stunden Glühdauer bei 1400°C bereits 80%ige Umwandlung zu U_2C_3 , so daß von einem wesentlichen Stabilisierungseinfluß des Sauerstoffs nicht gesprochen werden kann, ganz im Unterschied zu dem im folgenden Abschnitt behandelten Einfluß des Stickstoffs. Gegen eine Begründung der ausbleibenden Umwandlung der Randzone durch einen Mangel an mechanischer Aktivierung spricht allerdings die Beobachtung, daß dieser Bereich in nahezu konstanter Breite völlig aus UC_2 besteht.

⁺⁾ Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise von Herrn Dipl. Phys. H. Grübmeier im IRW der KFA Jülich durchgeführt.

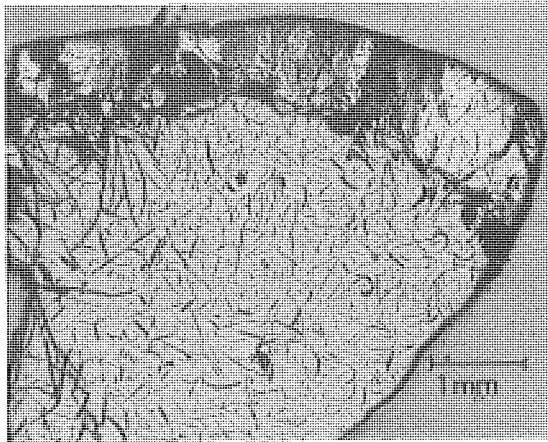
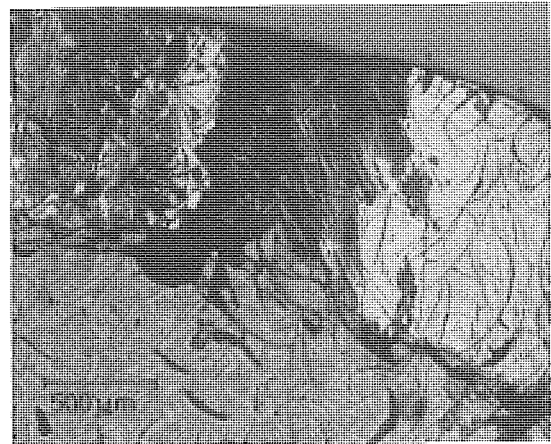
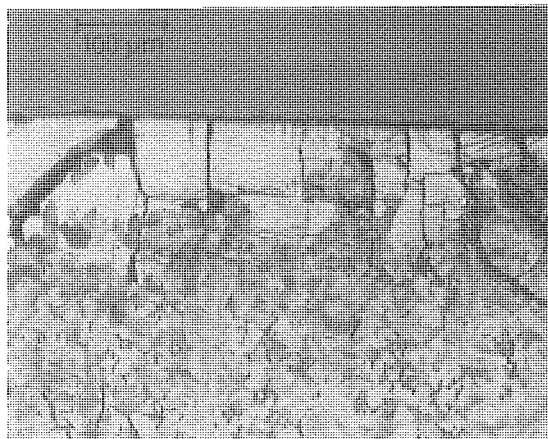
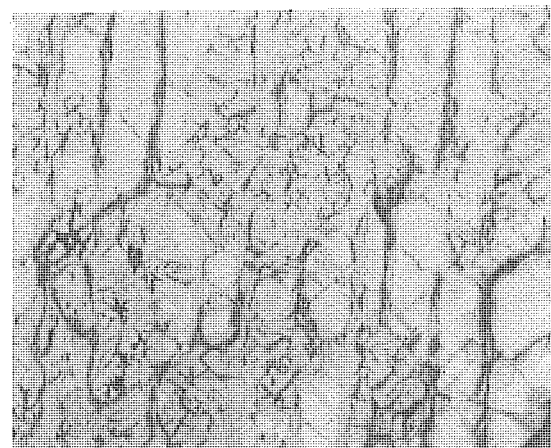
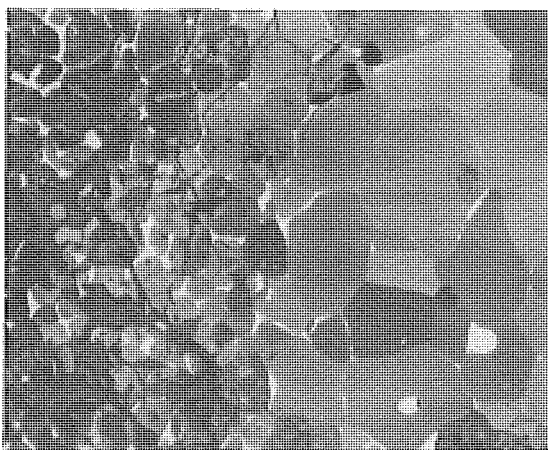
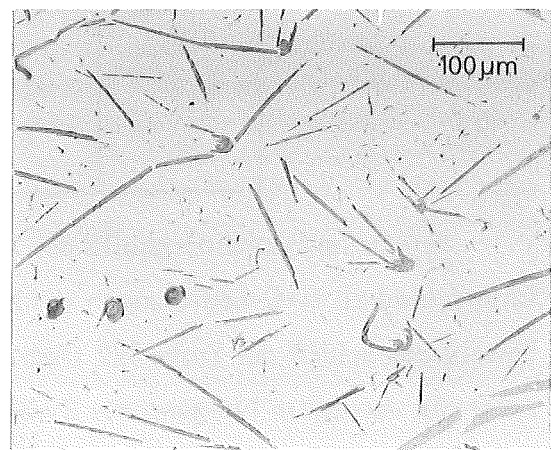
(a) $V = 20$ (b) $V = 50$ (c) $V = 200$ (d) $V = 200$ (e) $V = 200$ (f) $V = 200$

Abb.33 Sauerstoff-Einfluß auf die U_2C_3 - Bildung
(2/3 d. Orig.-Bildgröße)

Auch an Legierungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt (8,2 Gew.-%) und 300 ppm Sauerstoff wurde ein ähnliches Verhalten festgestellt, wie Abb. 33 c zeigt: auch hierbei ist nach der Glühung (1400°C , 8 h) noch eine nicht umgewandelte Randzone zu beobachten. In der Probenmitte haben sich bereits erhebliche U_2C_3 -Bereiche gebildet, vorzugsweise an den Zwillingsgrenzen (Abb. 33 d).

Die charakteristische Erscheinungsform von Graphitausscheidungen nach Abb. 33 f, wie sie bei einigen unter CO erschmolzenen U-C-Legierungen beobachtet wurde, ist bereits im Abschnitt 4.1.5 diskutiert worden.

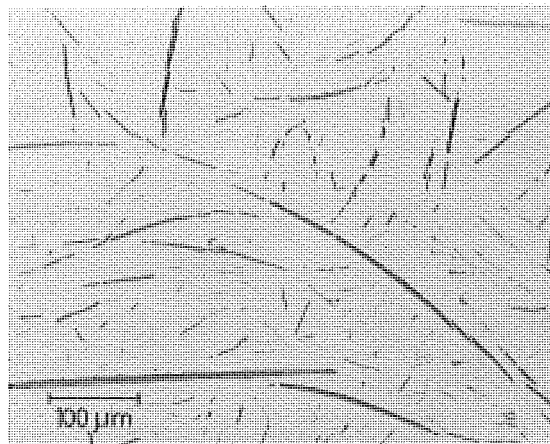
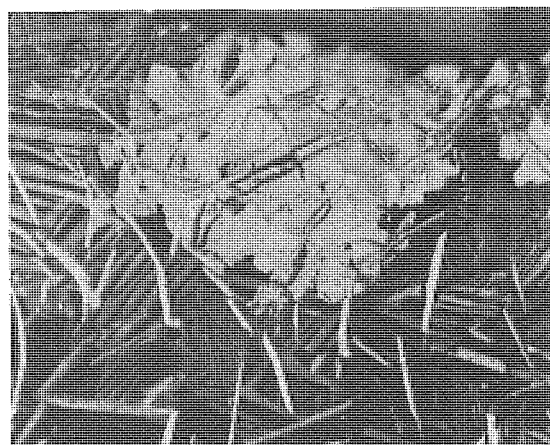
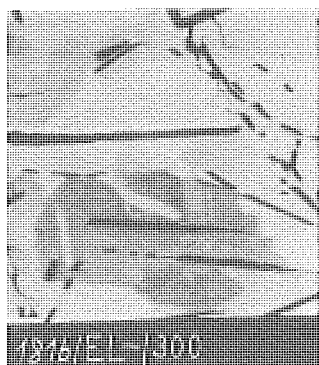
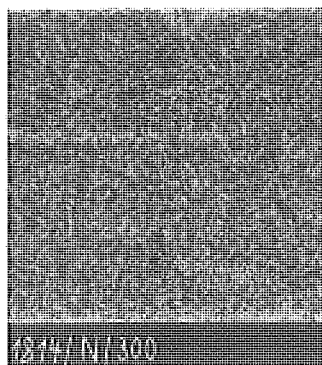
4.3.3 Dicarbidstabilisierung durch Stickstoffkontamination

Eine Teilfrage der Aufgabenstellung galt der Auffindung einer Möglichkeit zur Stabilisierung der UC_2 -Phase. Von AUSTIN und GERDS (74) wurde bei Glühungen (1650°C) von aus UN, UC und UC_2 gepreßten Pellets festgestellt, daß die Bildung von U_2C_3 bei Anwesenheit von gelöstem Stickstoff gehemmt wird. Diese Beobachtung wurde auf die Versuche mit Dicarbid übertragen, und aus den im folgenden beschriebenen Versuchsergebnissen geht hervor, daß eine Stabilisierung durch relativ geringe Stickstoffgehalte im UC_2 erreicht werden kann.

Es wurden folgende U-C-Legierungen untersucht

Probe	C(Gew.-%)	N_2 (ppm)	O_2 (ppm)
N1	12,4	670	300
N2	9,4	1400	160
N3	9,4	2000	90

Bereits im Erscheinungsbild des Ausgangsmaterials zeigt sich ein signifikanter Unterschied zu U-C-Legierungen mit niedrigem Stickstoffgehalt, wie Abb. 34 zeigt. Sowohl der Schliff der Probe N2 (Abb. 34 a) als auch der Probe N3 (Abb. 34 c) zeigt die verstärkte Neigung zur Zwillingsbildung. Ferner sind die UC-Ausscheidungen innerhalb des UC_2 wesentlich schwächer, und bei allen 3 Proben herrschen die gebogenen Graphitausscheidungen vor (Abb. 34 b).

(a) $V = 200$ (b) $V = 200$ (c) $V = 200$ (d) $V = 200$ (e) $V = 250$ (f) $V = 250$

(e) Negatives Elektronen -
Absorberbild

(f) Röntgen - Rasterbild mit
 $N - K_{\alpha}$ - Strahlung

Abb. 34 Stickstoff - kontaminiertes UC_2
(2/3 d. Orig. - Bildgröße)

An Ingotstücken wurden Glühungen durchgeführt. Nach Wärmebehandlungen bei 1300 und 1400°C über 256 h wurde bei den Proben N2 und N3 keine Umwandlung festgestellt; lediglich die Probe N1 mit dem niedrigeren Stickstoffgehalt zeigte an einer möglicherweise beim Zerschlagen des Ingots aktivierten Stelle einen geringfügigen U_2C_3 -Bereich.

Versuche, durch mechanische Beanspruchung der Proben mit dem höheren Stickstoffgehalt eine Umwandlung einzuleiten, blieben erfolglos. Die Gefügeauflockerung an der Schlagstelle war bei den geglühten (1400°C, 70 h) Proben N2 und N3 zu erkennen, diese hatte jedoch nicht zu einer U_2C_3 -Bildung geführt.

Selbst im Mörser zerstoßenes Material der Probe N3 hatte sich nach einer 125-stündigen Glühung bei 1350°C lediglich zur Hälfte in U_2C_3 umgewandelt.

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen die eindeutige Aussage zu, daß ein dicarbidge Kernbrennstoff mit etwa 1500 ppm Stickstoff stabilisiert wird.

Über den Einfluß von gelöstem Stickstoff im UC_2 haben LINDEMER und LEITNAKER in (75) berichtet. Bei einer Glühung von UC_2 bei 1600°C unter 300 Torr Stickstoffatmosphäre wurde eine Abnahme des Gitterparameters a_0 in Abhängigkeit von der Glühzeit festgestellt: Der Wert sank nach 6stündiger Glühung von 3,5172 Å auf 3,5132 Å. Dieser untere Wert blieb auch bei längerer Glühung konstant und dürfte damit einer Sättigung des Gitters entsprechen. Die Autoren geben als Sättigungsverhältnis $N/(N + C) = 0,123$ an, was einer Bruttozusammensetzung von $U(C_{0,877}, N_{0,123})_{1,92}$ entspricht.

Da sowohl bei den Versuchen der zitierten Arbeit als auch den eigenen Experimenten der überschüssige Kohlenstoff in Form von Graphitausscheidungen vorliegt, war die Frage nach der Verteilung des Stickstoffgehaltes bezüglich der UC_2 -Phase und der Graphitlamellen zu stellen.

In einer Arbeit von ROTTMANN und NICKEL (43) wird über die Verteilung des Stickstoffs in Titan-, Tantal- und Chrom-Nitriden berichtet. Dabei wurde festgestellt, daß der Stickstoff vorzugsweise an den Stellen in der Schmelze auftritt, an denen Graphitlamellen vorliegen.

Mikroanalytische Untersuchungen mit der Mikrosonde an den 3 U-C-Legierungen ergaben lediglich für die Probe N3 mit 2000 ppm Stickstoff eine geringfügige Aufhellung im Bereich der Graphitlamelle (vergl. Abb. 34 e und 34 f). Eine Interpretation dieser Aufnahme als signifikante Stickstoffanreicherung ist wegen der hohen Ab-

sorption der Uranatome jedoch nicht möglich.

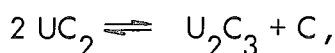
LINDEMER und LEITNAKER haben in (75) eine Modellvorstellung über den Mechanismus der Reaktion zwischen UC_2 und N_2 entwickelt. Dieses Modell wird im Abschnitt 4.5.3 im Zusammenhang mit der Kohlenstoffdiffusion betrachtet.

4.4 U_2C_3 -Bildung nach der synthetischen Reaktion

In der Einleitung und der Literaturübersicht waren die beiden zum U_2C_3 führenden Bildungsreaktionen als qualitativ unterschiedliche Mechanismen dargestellt worden, um die Problemstellung der Arbeit im Hinblick auf den Dicarbidgefall herauszustellen. Wenn nun im folgenden Abschnitt eine thematische Erweiterung über den reinen Dicarbidgefall nach der Reaktionsgleichung $2 UC_2 \rightleftharpoons U_2C_3 + C$ vorgenommen wird, so ist eine differenziertere Betrachtungsweise für die beiden Reaktionstypen voranzustellen.

Die synthetische Reaktion führt nur in einem sehr eng begrenzten Bereich des U-C-Systems zu einem vollständigen Umsatz: in unmittelbarer Umgebung der Zusammensetzung $UC_{1,5}$ mit 92,97 Gew.-% U und 7,03 Gew.-% C. Im Systembereich zwischen UC und $UC_{1,5}$ ist der UC_2 -Anteil an der Legierung geringer als der UC-Anteil, und der Ablauf der Reaktion $UC + UC_2 \rightleftharpoons U_2C_3$ kommt dann zum Stillstand, wenn der Anteil der UC_2 -Phase aufgezehrt ist. Diesem Bereich ist die Betrachtung des eventuell geringfügig überstöchiometrischen Monocarbides zuzuordnen. Aus technologischen Gründen ist diese leichte Überstöchiometrie bei der Herstellung von carbidischem Kernbrennstoff für schnelle Brutreaktoren nicht zu vermeiden. Im Abschnitt 4.3.1 ist dieser Fall mit der Zitierung der Arbeit von CLOUGH (71) bereits erwähnt worden, und im Abschnitt 4.4.3 werden dazu experimentelle Ergebnisse eigener Arbeiten mitgeteilt.

Im Systembereich zwischen $UC_{1,5}$ und UC_2 liegt in der U-C-Legierung dagegen die UC_2 -Phase im Überschuss vor. Es laufen also zwei Reaktionen ab: die synthetische Reaktion $UC + UC_2 \rightleftharpoons U_2C_3$ und konsekutiv die Dicarbidgefallsreaktion



wobei als Bruttogleichung zu schreiben ist:



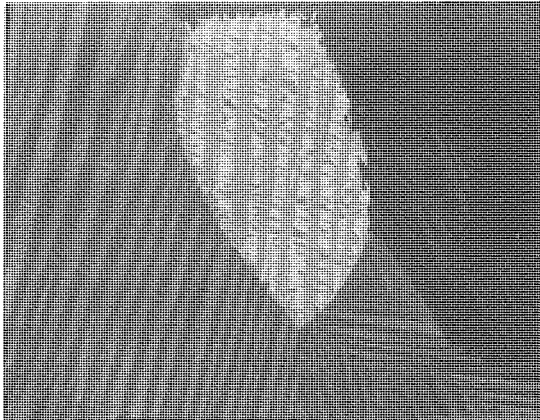
Je näher die Zusammensetzung der Legierung beim $UC_{1,5}$ liegt, um so mehr überwiegt die synthetische Reaktion, und, da diese - wie bereits bei den einführenden Ver-

suchen gezeigt wurde – wesentlich rascher abläuft, ist auch die Gesamtreaktion schneller abgeschlossen. Erstens liegt, wenn der synthetische Umsatzanteil abgeschlossen ist, eine Reihe von U_2C_3 -Bereichen vor, an die sich das beim Dicarbidgefall entstehende U_2C_3 unmittelbar anlagern kann, und zweitens sind die Kohlenstoffdiffusionswege in den relativ kleinen Rest- UC_2 -Bereichen nur gering. Mit größerem Anteil der UC_2 -Phase (beispielsweise bei einer Zusammensetzung $UC_{1,75}$) wird die Gesamtreaktion immer langsamer.

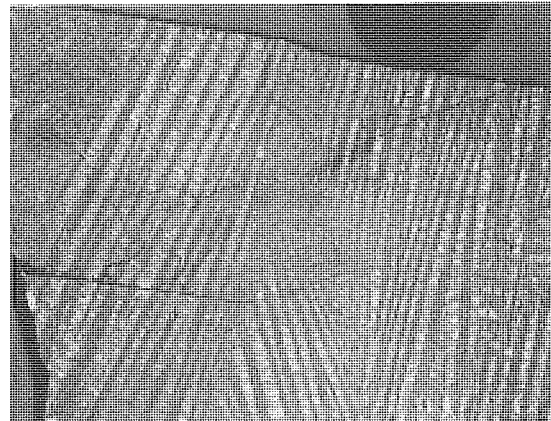
Aus der Tatsache, daß im UC_2 immer ein gewisser Anteil an UC vorhanden ist (auf das "melierte" Erscheinungsbild des UC_2 wurde bereits hingewiesen) schlossen IMOTO et al. (26), daß der Dicarbidgefall immer mit der synthetischen Reaktion beginnt. Eine reine "Zersetzungsreaktion" wäre demnach gar nicht existent. Aufgrund der eigenen Beobachtungen an zahlreichen teil-umgewandelten UC_2 -Proben muß dieser Hypothese widersprochen werden. Die synthetische Reaktion tritt ausschließlich im Legierungsbereich zwischen $UC_{1,5}$ und UC_2 als Startreaktion in Erscheinung. Träfe die Annahme von IMOTO et al. zu, dann müßte beim Dicarbidgefall eine gleichmäßige Verteilung des U_2C_3 über die gesamte UC_2 -Phase eintreten, was in keinem Experiment beobachtet wurde. Aus dieser Tatsache und ferner aus der Beobachtung, daß die UC-Ausscheidungen auch bei langsamer Rückbildung von UC_2 aus U_2C_3 oberhalb $1510^\circ C$ entstehen, erhebt sich vielmehr die Frage, ob nicht diese drei Phasen UC_2 , UC und C thermodynamisch im Gleichgewicht stehen, wie es von LAUGIER und BLUM (35) für einen UC_2 -nahen Bereich bereits angedeutet wurde. Diese Annahme wird noch gestützt durch die im Abschnitt 4.1.5 mitgeteilte Beobachtung, daß die UC_2 -Phase bei niedriger Temperatur nicht mehr, sondern weniger Kohlenstoff enthält. Das in der Literatur häufig vertretene Argument, daß die UC-Ausscheidungen eine Folge der relativen Kohlenstoffverarmung der UC_2 -Phase bei abnehmender Temperatur sei, ist dadurch als Existenzbe-gründung für die UC-Ausscheidungen nicht plausibel. Eine experimentelle Untersuchung dieser Probleme liegt jedoch außerhalb der Thematik der vorliegenden Arbeit.

4.4.1 Der Bereich zwischen $UC_{1,5}$ und UC_2

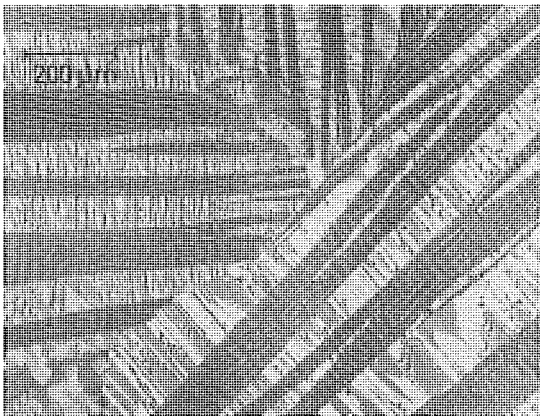
In Abb. 35 sind die Ergebnisse zweier für diesen Bereich typischen U-C-Legierungen dargestellt: die erste aus dem $UC_{1,5}$ -nahen, die zweite aus dem UC_2 -nahen Bereich des U-C-Systems.



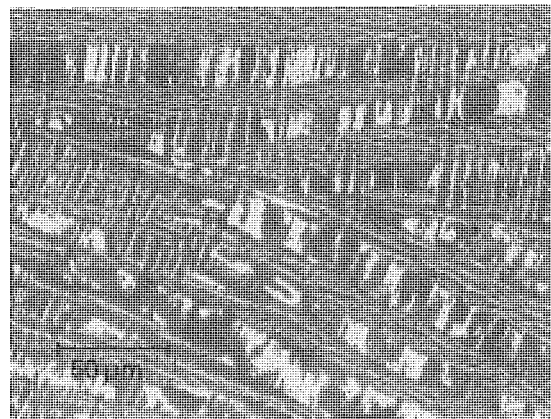
(a) V=100



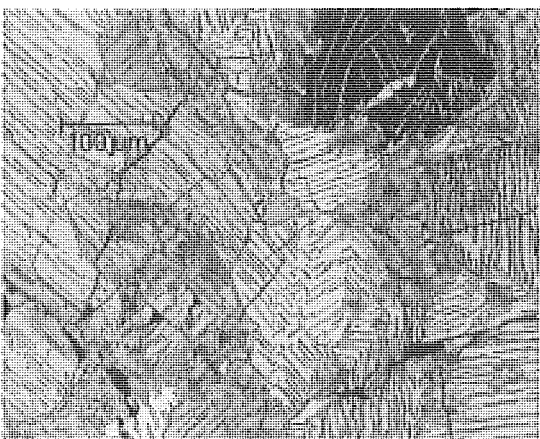
(b) V=500



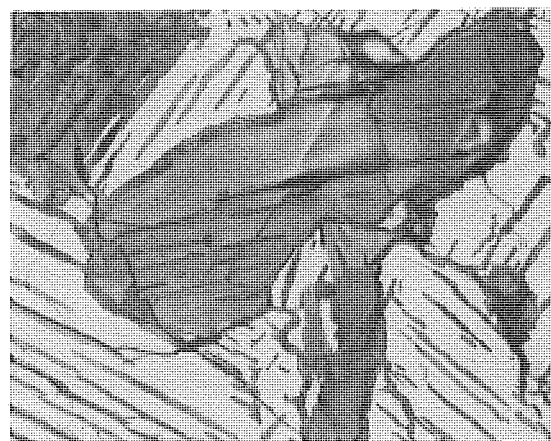
(c) V=100



(d) V=500



(e) V=200



(f) V=500

Abb. 35 U_2C_3 - Bildung nach der Synthetischen Reaktion
 (a) bis (d) Probe mit C=7,5 Gew.-% ; (e) und (f) Probe mit C = 8,3 Gew.-%
 (2/3 d. Orig.-Bildgröße)

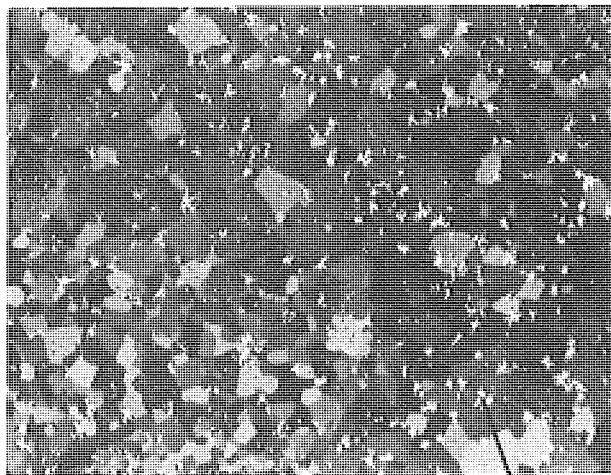
Legierung	C (Gew.-%)	O ₂ (ppm)	N ₂ (ppm)
1	7,5	100	100
2	8,3	350	200

Abb. 35 a und 35 b zeigen das Ausgangsmaterial (Schmelzingot), vom Aussehen her bestimmt durch die infolge der Neigung zur Zwillingsbildung vorherrschende streifige Struktur. Innerhalb dieser Streifen liegen die UC-Bereiche, wie der Ausschnitt Abb. 35 b erkennen läßt. Nach einer Glühung (1400°C, 2 h) wurde ein Bruttoumsatz zu U₂C₃ von annähernd 75 % festgestellt. Die U₂C₃-Bereiche liegen innerhalb der Streifen (Abb. 35 c, 35 d). Das bestätigt die in der Literatur mehrfach anzutreffende Aussage, daß zwischen dem UC und UC₂ eine Vorzugsorientierung besteht: die (001)-Ebenen beider Phasen liegen parallel. Diese Orientierung kann als die wesentliche Ursache für das vergleichsweise leichte Einsetzen der U₂C₃-Bildung angesehen werden.

Gegenüber der im folgenden beschriebenen Probe ist die Vielzahl der vorhandenen U₂C₃-Bereiche hervorzuheben.

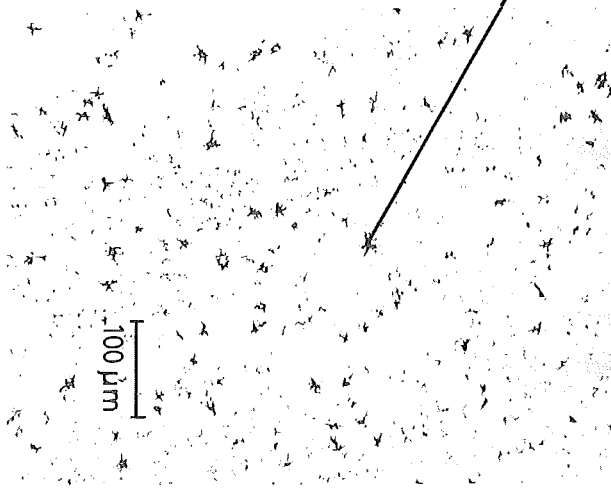
Die Probe 2, ebenfalls gegläht (1400°C, 2 h) in Abb. 35 d hat erheblich weniger UC-Bereiche und auch eine geringere U₂C₃-Menge nach der Umwandlung (etwa 50 %). Neben der Umwandlung im Bereich der UC-Einlagerungen innerhalb der UC₂-Körner ist zusätzlich eine U₂C₃-Bildung entlang der Korngrenzen und an Rissen festzustellen. An den Korngrenzen und Rissen hat vermutlich bereits ein Zerfall des Dicarbids eingesetzt, ausgelöst von angrenzenden primären U₂C₃-Inseln, da an diesen Stellen die Diffusion des Kohlenstoffs erheblich erleichtert ist. Hinzuweisen ist auf die Tatsache, daß im UC₂ immer noch UC-Ausscheidungen vorliegen, die keine Umwandlungsreaktion ausgelöst haben.

Der Einfluß von Rissen wird aus den Aufnahmen der Abb. 36 deutlich. Die Abb. 36 a bis 36 d stellen Material der Probe 1 nach vollständiger Umwandlung dar (1400°C, 128 h). Die Grundstruktur, die nach Abschluß der synthetischen Reaktion noch erkennbar war (Abb. 35 c und 35 d), ist nach Abschluß der sekundären U₂C₃-Bildung aus dem Rest-UC₂ nicht mehr zu erkennen. Das deutet auf ein Wachstum der U₂C₃-Körner hin. Der ausgeschiedene Kohlenstoff liegt in Form von Graphitflocken an den Kornecken (Abb. 36 a, geätzt; 36 c, ungeätzt). Im Gegensatz dazu wurde beim reinen Dicarbidgefall der Kohlenstoff an schon vorhandene Graphitlamellen angelagert. Risse im Material wirken als ausgesprochene Diffusionssenke: In der Umgebung des Risses (Abb. 36 b,

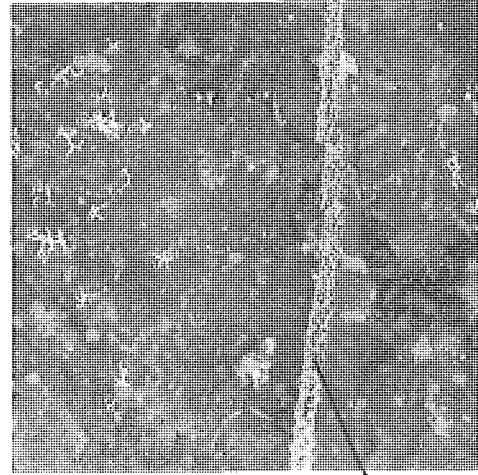


(a) V=200

Graphit

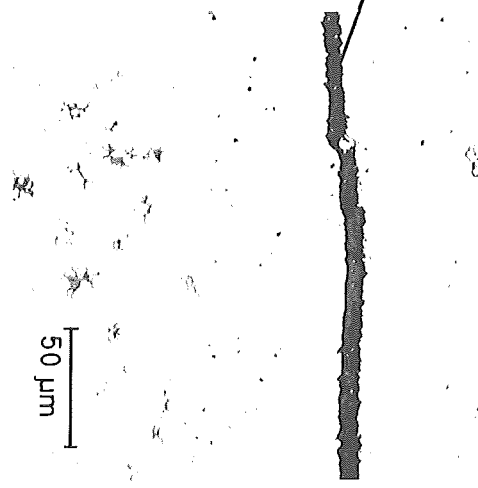


(c) V=200

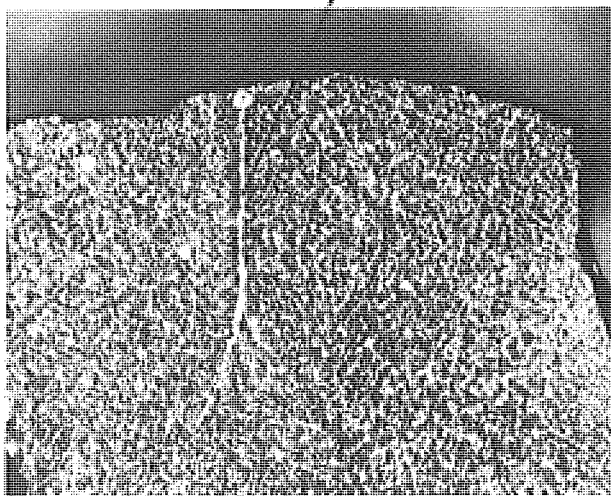
 UC_2 

(b) V=500

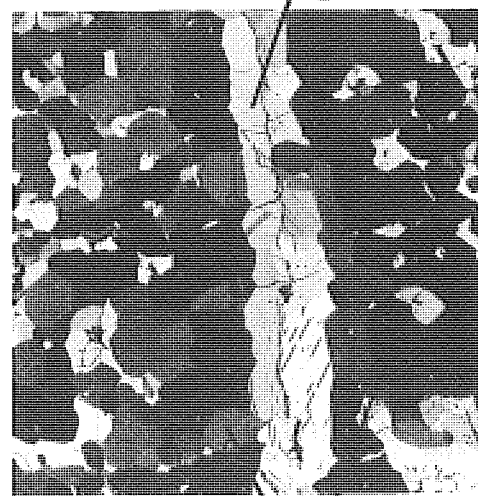
Graphit



(d) V=500

 UC_2 

(e) V=50



(f) V=500

 U_2C_3

Abb. 36 Synthetische Reaktion:
 (a) bis (d) Graphitausscheidungen; (e) und (f) Zerfall des U_2C_3 bei $T = 1650^\circ C$
 (2/3 d. Orig.-Bildgröße)

geätzt; 36 d, ungeätzt) findet man keine Graphitflocken, während der Riß selbst mit ausgeschiedenem Graphit angefüllt ist.

Die Umkehrung des Reaktionsablaufes, d.h. der Zerfall des U_2C_3 bei einer Glühung ($1650^\circ C$, 8 h) der bereits umgewandelten Probe 1 zeigt Abb. 36 e. Gleichmäßig verteilt über die Probenfläche entstehen UC_2 -Bereiche, ausgehend von den Graphitausscheidungen an den Kornecken. Daß vorhandene Graphitausscheidungen lokal bestimmend sind, geht aus Abb. 36 f hervor (Ausschnitt 36 e): im Bereich des Risses ist die UC_2 -Rückbildung bereits vollständig abgeschlossen.

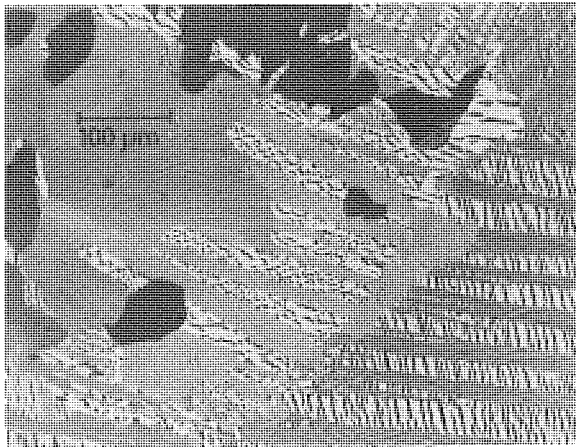
Abschließend soll darauf hingewiesen werden, daß eine erneute Umwandlung zu U_2C_3 nach diesem Rückbildungsprozeß möglich ist, während UC_2 , das nach dem Zerfall zurückgebildet wurde, zu keiner erneuten U_2C_3 -Bildung führt.

4.4.2 Der Einfluß von gelöstem Stickstoff

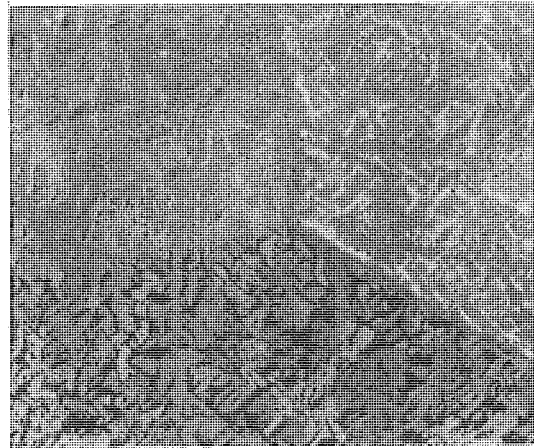
Um vergleichende Aussagen über den Stickstoffeinfluß auf die synthetische Reaktion zu erhalten, wurde eine U-C-Legierung mit 7,6 Gew.-% C und 800 ppm Stickstoffgehalt durch Lichtbogenschmelzen unter 300 Torr Stickstoffpartialdruck hergestellt.

Das Ausgangsmaterial unterscheidet sich nicht wesentlich vom stickstofffreien (Abb. 37 a). Einige Unregelmäßigkeiten im Schliffbild können nicht eindeutig auf den Stickstoffeinfluß zurückgeführt werden. Nach einer Glühung ($1400^\circ C$, 8 h) beobachtet man wiederum die U_2C_3 -Bildung im Bereich der UC-Einlagerungen: das gesamte UC hat sich mit angrenzendem UC_2 zu U_2C_3 umgewandelt (Abb. 37 b), jedoch ist die Umwandlungsrate im Vergleich zu einer stickstofffreien U-C-Legierung erheblich geringer, da bei dieser jener Reaktionsstand bereits nach 2 Stunden erreicht ist.

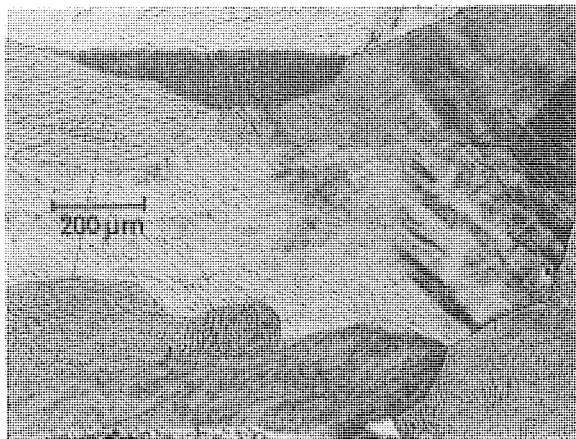
Hinzuweisen ist auf die Tatsache, daß an den Korngrenzen geschlossene U_2C_3 -Bereiche vorliegen. Es ist zu vermuten, daß im UC_2 die erschwerte Diffusion des Stickstoffs die U_2C_3 -Bildung hemmt, während sie an der die Diffusion erleichternden Korngrenze möglich ist. Durch zeitabhängige Glühversuche wurde die Verzögerung bestätigt (Abb. 38).



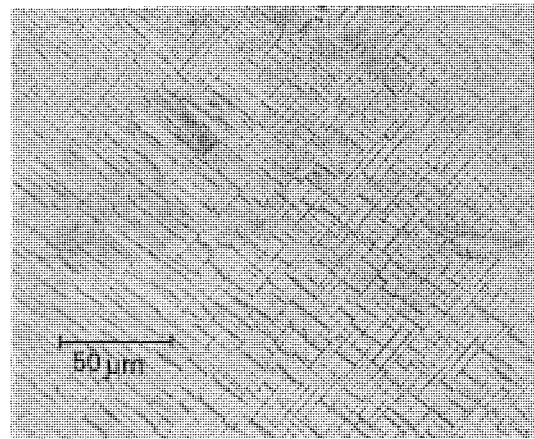
(a) V = 200



(b) V = 200



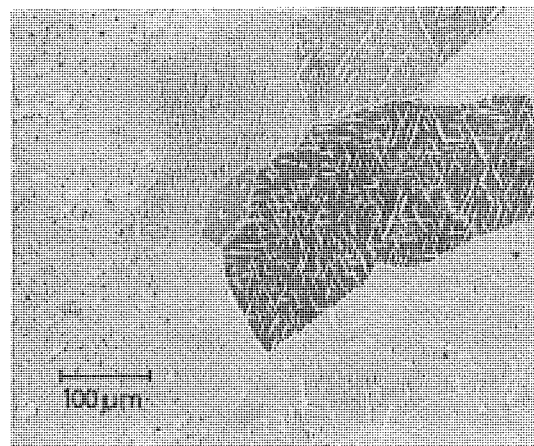
(c) V = 100



(d) V = 500



(e) V = 200



(f) V = 200

Abb. 37 Synthetische Reaktion
 (a) und (b) Probe mit C = 7,3 Gew.-% , N = 780 ppm
 (c) bis (f) Probe mit C = 5,5 Gew.-%
 (2/3 d. Orig. - Bildgröße)

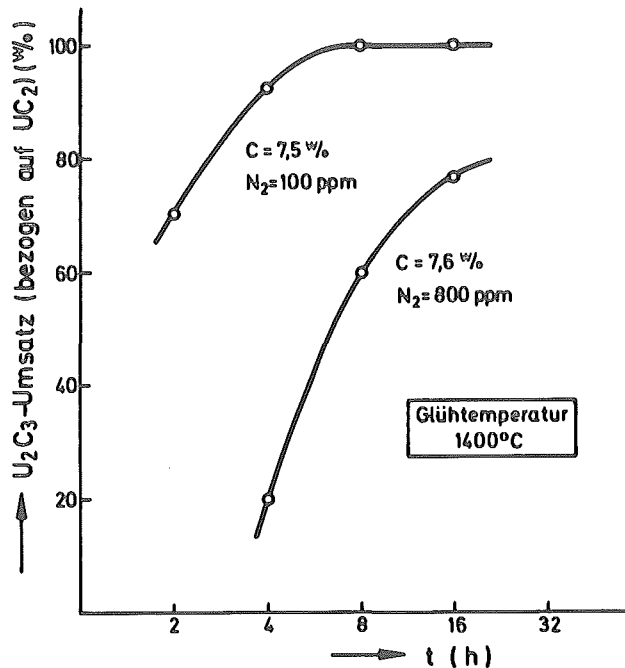


Abb. 38 :

U₂C₃-Bildung unter Stickstoffeinfluß

Der Stickstoff wirkt offensichtlich verzögernd auf den zweiten Teil der Gesamtreaktion. Möglicherweise wird die Endstufe der Reaktion, d.h. der Dicarbidzerfall sogar vollkommen unterdrückt, da auch nach langer Glühzeit (über 128 Stunden) maximal 80%ige Umwandlung zu U₂C₃ beobachtet wurde. Man kann davon ausgehen, daß Stickstoff im Ausgangsmaterial (800 ppm) vorwiegend in der UC-Phase gelöst ist. Bei der Reaktion von UC und UC₂ zu U₂C₃ muß dieser Stickstoff in die restliche UC₂-Phase übergehen, da das U₂C₃ nach übereinstimmenden Literaturaussagen keinen Stickstoff aufnehmen kann. Unter der Annahme, daß der gesamte Stickstoff nach Abschluß der synthetischen Reaktion im UC₂ vorliegt, würde das einer Erhöhung der Stickstoffkonzentration auf einen etwa dreifachen Wert entsprechen. Nach den Ergebnissen der Versuche mit stickstoffkontaminiertem UC₂ (vergl. Abschnitt 4.3.3) ist der Abbruch der Umwandlung nach Abschluß der synthetischen Reaktion verständlich.

4.4.3 Überstöchiometrisches Monocarbid

Monocarbid mit einem geringen Kohlenstoffüberschuß (d.h. einem geringen Anteil einer UC₂-Phase) wurde durch Lichtbogenschmelzen hergestellt.

C (Gew.-%)	C/U	O ₂ (ppm)	N ₂ (ppm)
5,47	1,15	60	100

Das UC₂ erscheint als sehr feine Ausscheidung (vergl. Abb. 37 c und 37 d) gleichmäßig über das UC-Korn verteilt. Nach der Wärmebehandlung (1400°C, 2 h, bzw. 4 h) hat sich an diesen Stellen U₂C₃ gebildet, ebenso entlang der Korngrenzen. Es ist zu vermuten, daß auch im Ausgangsmaterial eine gewisse UC₂-Anreicherung an den Korngrenzen vorgelegen hat (Abb. 37 e, 37 f).

Eine quantitative Untersuchung zum Reaktionsumsatz ist wegen der geringen Mengenanteile nicht sinnvoll, jedoch erlauben Glühversuche bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Glühzeiten eine Aussage über den Reaktionsbeginn. Die Ergebnisse sind in Abb. 39 dargestellt. Im Temperaturbereich zwischen 1400°C und 1500°C ist der rascheste Reaktionsbeginn zu erwarten.

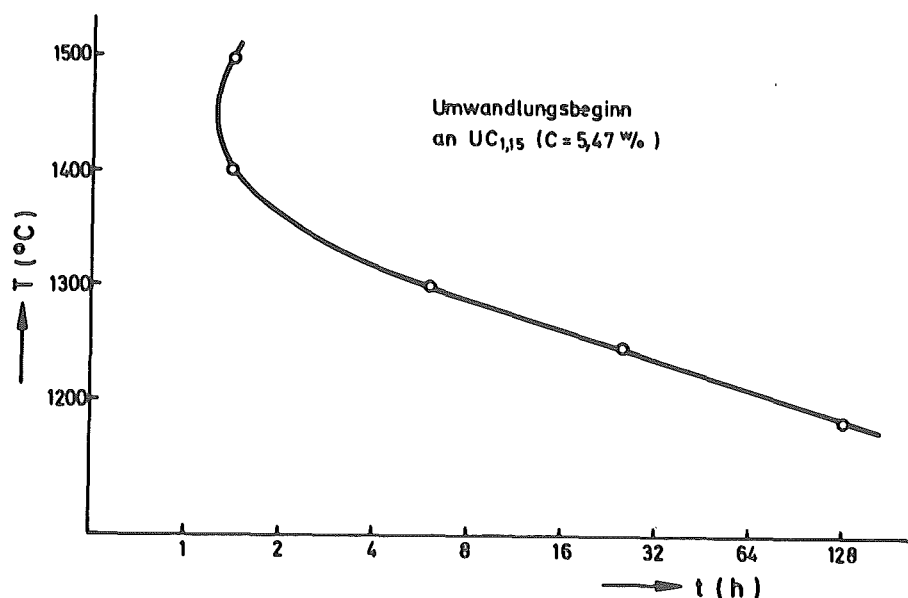


Abb. 39: Reaktionsbeginn an UC_{1,15}

4.5 Mechanismus der U_2C_3 -Bildung

Im folgenden Abschnitt wird versucht, aus den geometrischen Beziehungen zwischen den Gitterstrukturen von UC_2 und U_2C_3 eine Geometriebedingung für den Umwandlungsmechanismus herzuleiten. Die Erfüllung dieser Bedingung wird anhand von experimentell bestimmten Literaturwerten für die Änderung der Gitterparameter bei höherer Temperatur überprüft. Abschließend wird der Einfluß der Kohlenstoff- und Stickstoffdiffusion auf den Ablauf der Umwandlungsreaktion diskutiert.

4.5.1 Gittergeometrische Beziehungen

Von CHANG (77) wurde die Umwandlung vom kubischen zum tetragonalen UC_2 mit einer ähnlichen Modifikationsänderung verglichen, die bei TiH_2 und ZrH_2 beobachtet worden ist. Diese Umwandlungen sind durch eine kooperative Atombewegung, verbunden mit einer Zwillingsgleitung, gekennzeichnet. Dieser Mechanismus liegt auch der bei $1830^\circ C$ stattfindenden UC_2 -Transformation zugrunde. CHANG beobachtete Orientierungsbeziehungen zwischen den Ebenen der beiden Strukturen: die (001)-Ebene der kubischen Phase liegt parallel zur (001)-Ebene der tetragonalen. Durch die experimentellen Werte für die Gitterkonstanten von WILSON (19) wurde diese Modellvorstellung bestätigt. Die beiden Strukturen lassen sich also durch eine nur geringfügige Verschiebung der Gitterpunkte ineinander überführen.

GILLAM (78) sprach die Vermutung aus, daß auch der Umwandlungsmechanismus vom tetragonalen UC_2 zum kubisch raumzentrierten U_2C_3 durch ein ähnliches Modell geklärt werden können: die Uranatome nehmen ihre neuen Lagen infolge einer diffusionslosen Transformation ein, und die C-Atome diffundieren relativ zu dem gebildeten kubischen Gitter in ihre Position.

Aus den kennzeichnenden Strukturwerten von MALLETT et al. (78) läßt sich der Grundriß des U_2C_3 -Gitters bestimmen. Dieser Grundriß ist für die Uranatome in Abb. 40 dargestellt.

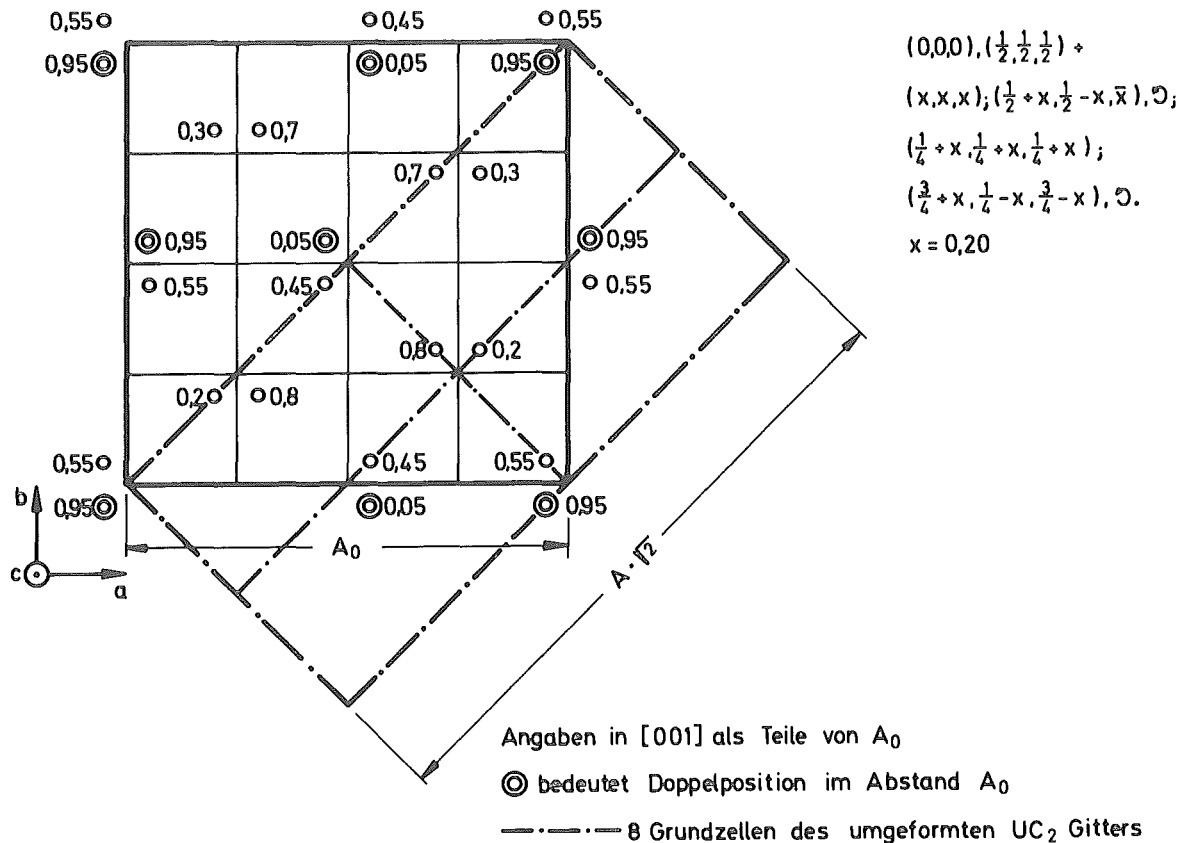


Abb. 40 : Grundriß (Uranatome) des U_2C_3 -Gitters

Das strichpunkttiert gezeichnete Rechteck dient darin zur Verdeutlichung des weiter unten beschriebenen Transformationsschrittes. Zur besseren Unterscheidbarkeit wird der Gitterparameter des U_2C_3 mit A bezeichnet. Aus diesem Grundriß ergibt sich das Strukturmodell des U_2C_3 (Abb. 41), in dem ebenfalls nur die Uranatome eingetragen sind. Die inneren acht Lückenatome sind durch unterbrochene Linien verbunden; sie umschließen das Zentralatom. Aus einem Vergleich der Positionsangaben des Grundrisses mit dem Gitterstrukturmodell geht hervor, daß die Uranatome sämtlich um einen konstanten Wert aus den regulären kubischen Positionen verschoben sind, und zwar um den Wert $0,05 \cdot \sqrt{3} \cdot A$. Denkt man sich diese geringe Verschiebung rückgängig gemacht, dann erhält man ein reguläres kubisch raumzentriertes Gitter, bestehend aus 8 Einheitszellen.

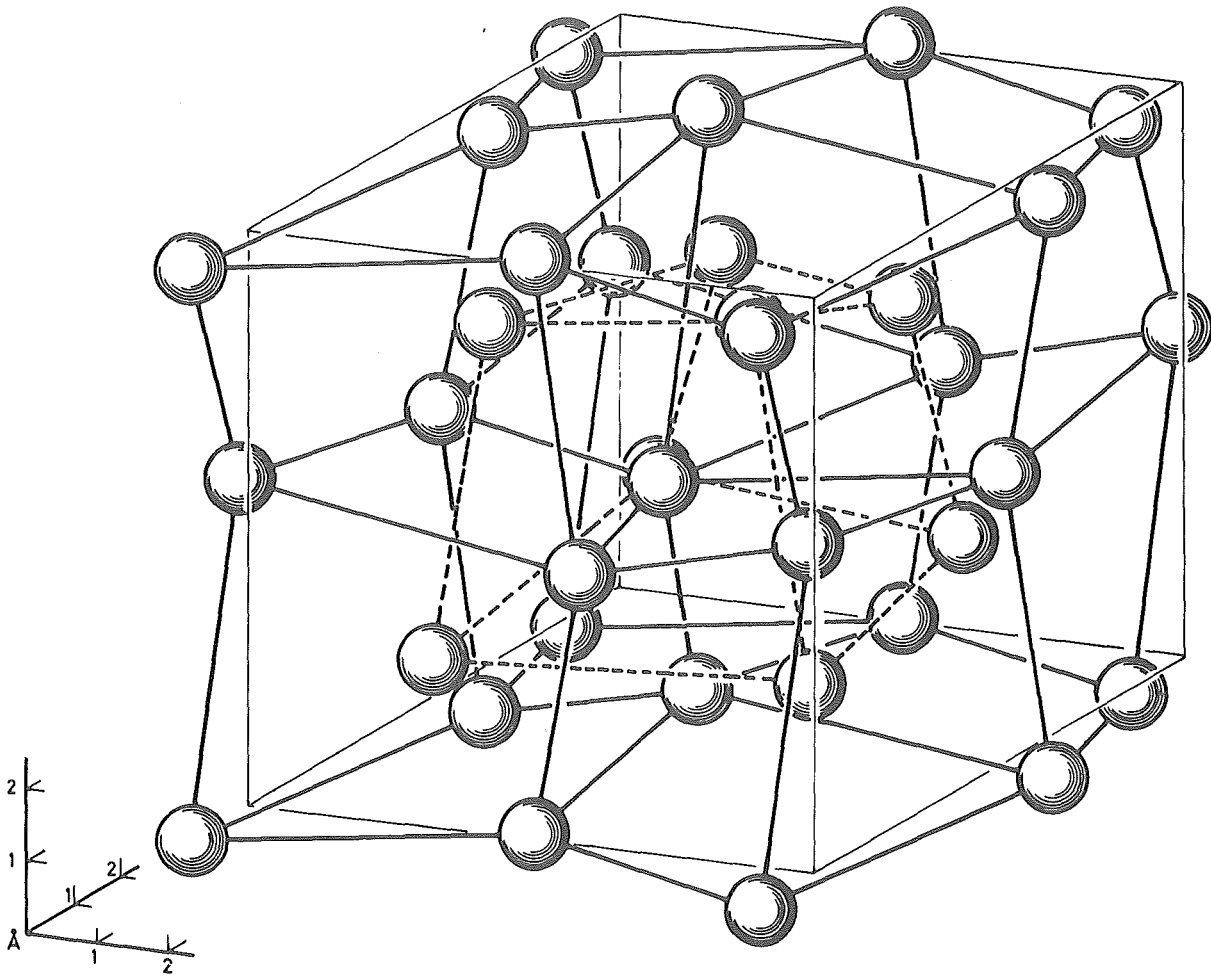


Abb. 41: Struktur des kubisch raumzentrierten U_2C_3 (Uranatome)

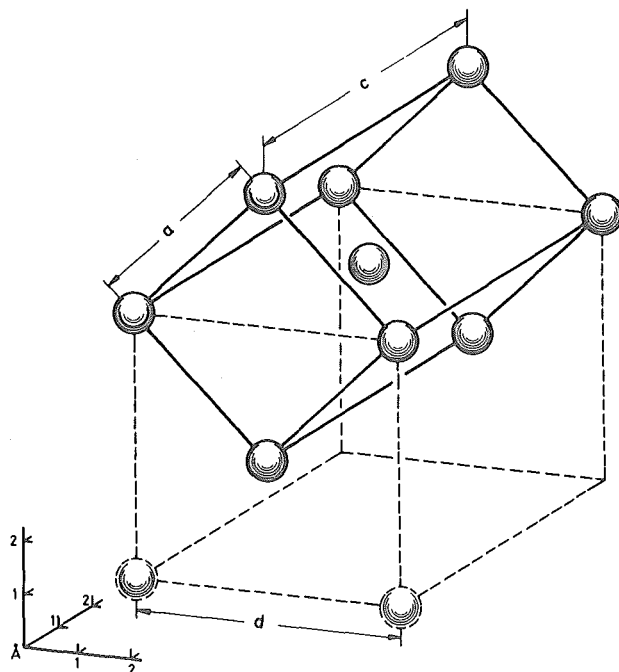


Abb. 42 :
Struktur des
tetragonalen UC_2
(Uranatome)

Die geometrische Beziehung zum tetragonalen Gitter ergibt sich aus folgenden Transformationsschritten:

Die tetragonale Zelle der Uranpositionen mit $(a \times a \times c)$ wird als flächenzentrierter Körper mit den Abmessungen $(d \times d \times c)$ aufgefaßt (Abb. 42).

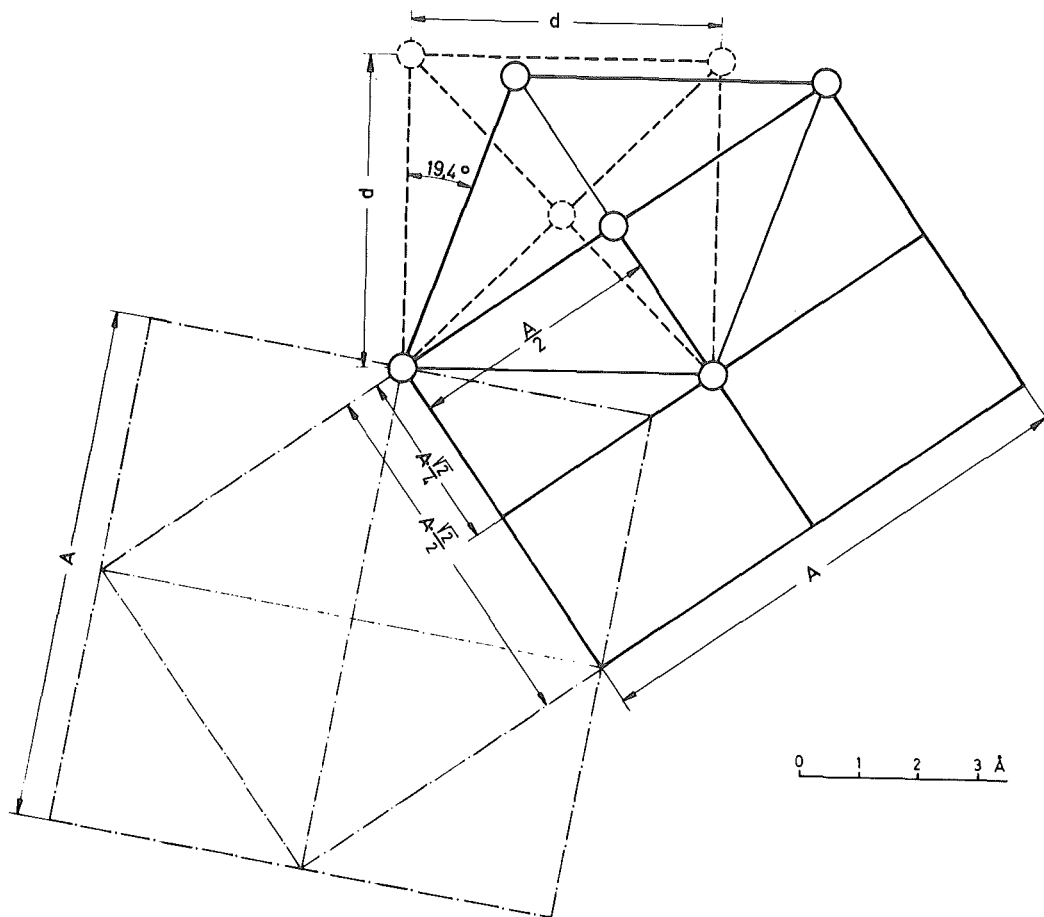


Abb. 43 : Gleitschritt

Durch eine Gleitung der (001) -Ebene in Richtung (100) wird die halbe Diagonale des Quadrates auf die Länge $\frac{A}{2}$ gestreckt (Abb. 43), d.h. auf das halbe Systemmaß des U_2C_3 -Gitters. Die zweite Kathete verkürzt sich dabei auf das Maß $A \cdot \frac{\sqrt{2}}{4}$. Das Rechteck mit den Abmessungen $(\frac{A\sqrt{2}}{2} \cdot A)$ stimmt dann mit dem Diagonalschnitt des in die regulären kubischen Positionen zurücktransformierten U_2C_3 -Gitter überein, und es stellt die Stirnseite des in Abb. 40 strichpunktierten Rechtecks dar. Die doppelte c -Achse dieser 8 tetragonalen Zellen muß, um Übereinstimmung zu erreichen, der

Längsseite des Grundriß-Rechtecks entsprechen. Damit sind zwei geometrische Bedingungen für die Übereinstimmung der beiden Gitter gegeben, die sich aus Symmetriegründen durch eine Beziehung ausdrücken lassen:

$$a = A \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} = 0,433 \cdot A \quad (1)$$

Übereinstimmung hinsichtlich der c-Achse besteht dann, wenn als dritte Bedingung

$$c = A \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,707 \cdot A \quad (2)$$

erfüllt ist, bzw. das c/a-Verhältnis einen Wert von

$$\frac{c}{a} = 1,63$$

annimmt.

4.5.2 Erfüllung der Geometriebedingung

Die Experimente haben gezeigt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit bei Temperaturen um 1400°C ihren größten Wert erreicht. Es ist daher zu prüfen, ob für diesen Temperaturbereich die Geometriebedingungen annähernd erfüllt sein können.

Die Angaben der Literatur über die thermische Ausdehnung der Gitterparameter der Urancarbide sind in der Abb. 44 zusammengefaßt dargestellt. Ausgehend von den neuesten experimentellen Ergebnissen von BOWMAN et al. (80) zum U_2C_3 (die Geraden "E" geben den Vertrauensbereich der Messungen an) wird die Erfüllung der Geometriebedingung überprüft. Nach den beiden Bedingungsgleichungen ergeben sich die Gitterparameter des UC_2 als Bruchteil vom Gitterparameter des U_2C_3 , was durch die beiden schraffierten Bereiche (unten für die a-Achse, darüber für die c-Achse) dargestellt ist.

Für die a-Achse ist die Bedingung erfüllt, bei der c-Achse wäre jedoch eine Kontraktion um etwa 3 % erforderlich. Man kann annehmen, daß diese Kontraktion durch die Neuorientierung der C-C-Paare verursacht wird.

Aus Abb. 45 wird deutlich, daß die Kohlenstoff-Paare mit einem C-C-Abstand $u = 1,50 \text{ \AA}$ (nach (4)) sämtlich parallel zur Richtung (001) ausgerichtet sind.

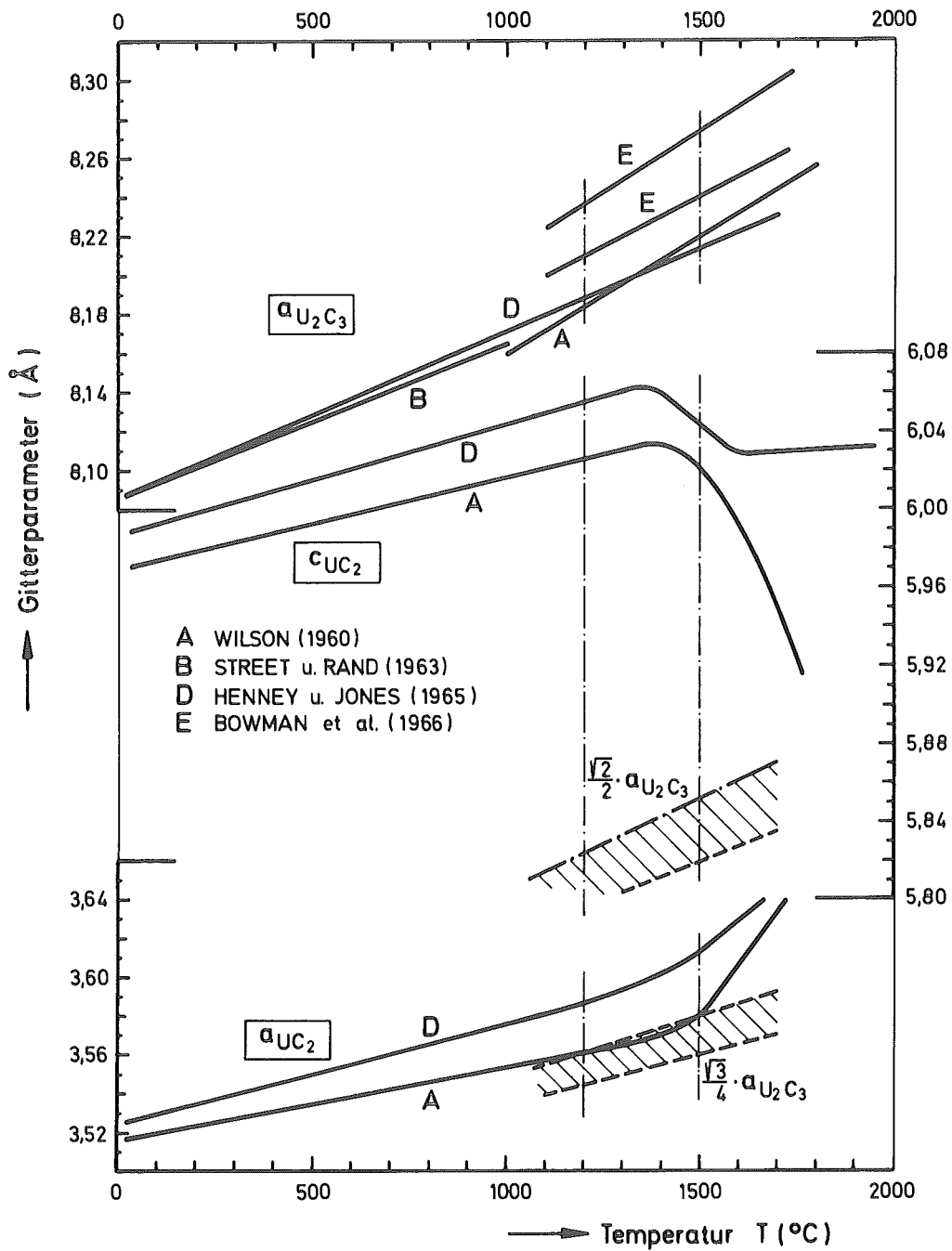


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von UC_2 und U_2C_3

Im U_2C_3 -Gitter treten die 24 Kohlenstoffatome je Elementarzelle ebenfalls paarweise auf. Von den 12 C-C-Paaren sind jedoch jeweils 4 Paare in $[100]$ -, $[010]$ - bzw. $[001]$ -Richtung angeordnet.

Die Anordnung der C-C-Paare des U_2C_3 sind in Abb. 46 dargestellt.

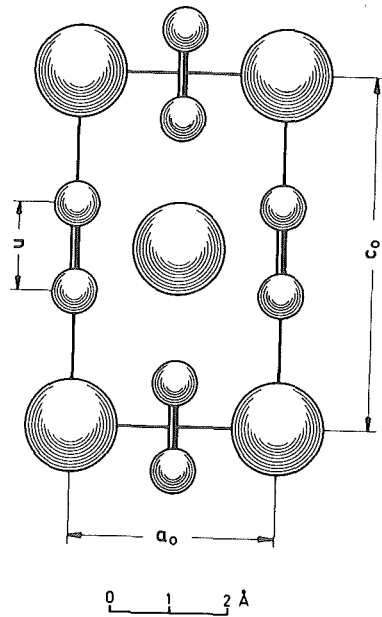
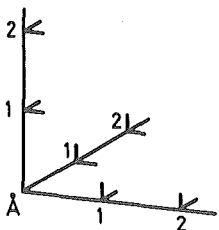
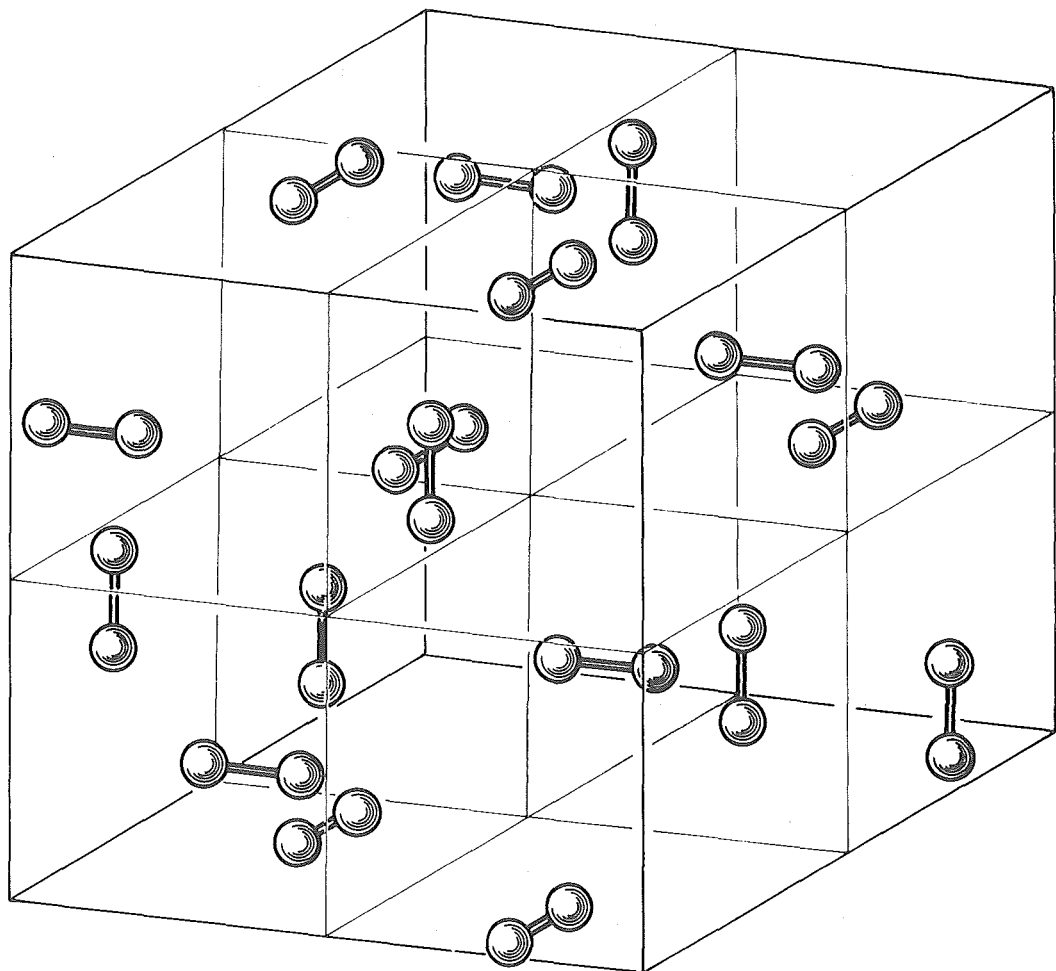


Abb. 45:
Schnitt durch das UC_2 -Gitter

Abb. 46 :
Anordnung der C-C-Paare im
 Pu_2C_3 (isomorph mit U_2C_3)



Für diese Darstellung mußte allerdings auf die Angaben für die C-Positionen im Pu_2C_3 -Gitter nach ZACHARIASEN (81) zurückgegriffen werden, da entsprechende Angaben für U_2C_3 fehlen. Wegen der Isomorphie der beiden Gitter stimmen die Richtungen der C-C-Paare jedoch überein.

Die Modellvorstellung zum Transformationsmechanismus zeigt damit in folgenden Punkten Übereinstimmung mit den Erfahrungsdaten:

1. Die geometrischen Bedingungen für eine Übereinstimmung der Gitter sind für zwei Achsen im Temperaturbereich um 1400°C erfüllt.
2. Bei Temperaturen von 1400°C wird die kürzeste Inkubationszeit beobachtet (vergl. Abschnitt 4.4).
3. Bei der Umwandlung zu U_2C_3 verlieren die C-C-Paare ihre eindeutige Vorzugsorientierung in Richtung der C-Achse des tetragonalen UC_2 .

Darüber hinaus wurde festgestellt

4. Die Inkubationszeit wird durch zugeführte mechanische Energie beträchtlich verkürzt.

Es ist zu vermuten, daß infolge der zugeführten mechanischen Energie eine plastische Verformung erzeugt wird, die den Gleitvorgang der (001)-Ebene in Richtung [100] unterstützt. Daß dazu Kräfte erforderlich sind, die die Kraft- und Energiebedingung der Einzelkornzerkleinerung erfüllen, zeigte das Anschliffexperiment: An Einzelschmelzproben, die keine Umwandlung zeigten, brachte auch ein Anschleifen mit grobem Schmirgel keine so große Gitteraktivierung, daß die U_2C_3 -Bildung eingeleitet werden konnte. Erst nach einer Schlagzerkleinerung war die zurückbleibende plastische Verformung hinreichend groß.

4.5.3 Diskussion kinetischer Vorgänge

Die bisherigen Betrachtungen haben zu einer Vermutung über die Voraussetzungen geführt, die für den Beginn der Umwandlungsreaktion erfüllt sein müssen. Der Ablauf der Reaktion selbst und die Umwandlungsgeschwindigkeit sind bestimmt durch die Diffusion des Kohlenstoffs. Die Elementarzelle des tetragonalen UC_2 enthält 2 Uran- und 4 Kohlenstoff-Atome. 8 UC_2 -Elementarzellen des UC_2 bilden die U_2C_3 -Zelle, die aus 16 Uran- und 24 Kohlenstoff-Atomen besteht. Pro gebildete U_2C_3 -Zelle werden somit

8 Kohlenstoffatome freigesetzt. Die gute Übereinstimmung der Literaturwerte für die Gitterkonstanten des U_2C_3 deutet auf eine große Reinphasigkeit hin. Das heißt, daß sich der ausgeschiedene Kohlenstoff an der Phasengrenze auf der Seite der Matrix-Phase anreichert. Eine Übersicht über die Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in Uran-carbiden in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt folgende Tabelle nach Untersuchungen von WALLACE et al. (82).

Temp. (°C)	D^c (cm ² /sec)		
	UC	U_2C_3	UC_2
1300	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-11}$
1400	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-10}$
1500	$4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$
1600	$1 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$
1700	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$
1800	$5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$

Der Diffusionskoeffizient im U_2C_3 ist im Vergleich zum UC_2 um eine Größenordnung niedriger. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Produktphase bilden kann, hängt damit letztlich von der Geschwindigkeit des Abtransportes des überschüssigen Kohlenstoffs ab. Bei der mikroskopischen Untersuchung wurde wiederholt beobachtet, daß sich der Kohlenstoff bevorzugt an Rissen als Graphit ausscheidet, während die Umgebung der Risse nahezu frei von Graphitausscheidungen ist (vergl. Abb. 36 b und 36 d).

Die außerordentlich niedrige Kohlenstoff-Diffusionsrate im U_2C_3 wurde auch von CHUBB und PHILLIPS (24) experimentell nachgewiesen. Sie liessen bei 1600°C metallisches Uran und Graphit miteinander reagieren. Aus der Tatsache, daß dabei lediglich die beiden Phasen UC und UC_2 entstehen, obwohl U_2C_3 die bei dieser Temperatur stabile Phase ist, schlossen die Autoren auf die extrem niedrige Diffusion des Kohlenstoffs im U_2C_3 .

Aus zahlreichen Schliffbildern ist deutlich geworden, daß Risse in der U-C-Legierung häufig Ausgangspunkt der U_2C_3 -Bildung sind.

Daraus folgt eine weitere Aussage über den Einfluß der zugeführten Energie: an Stellen, an denen das Gefüge durch Schlag an zahlreichen Stellen aufgelockert ist,

kann der Kohlenstoff leichter zu solchen Rissen, d.h. Abscheidungssenken, diffundieren als in der nicht zerstörten Matrixphase. Für die Umwandlung in Granulaten gilt entsprechendes: die Diffusionswege sind gegenüber massivem Material erheblich verkürzt, da das Gefüge stark aufgelockert ist.

Die Frage, ob die beiden Feststellungen über den Einfluß der mechanischen Energie

- einmal als Verformung den Gleitschritt bei der Gitterumwandlung unterstützend
- zum anderen durch Gitterauflockerung für leichtere Kohlenstoffdiffusion sorgend

miteinander konkurrieren, sich ergänzen oder aber beide als notwendige Voraussetzung anzusehen sind, kann nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand nicht eindeutig beantwortet werden.

Der erste der beiden Aspekte kann nur aus Überlegungen zur Umwandlungsgeometrie gefolgert werden und muß daher hypothetisch sein, während der zweite der direkten Beobachtung zugänglich ist und daher eine größere Aussagekraft hat.

Unterstützt wird der Geometrieaspekt allerdings durch die Beobachtung bevorzugter U_2C_3 -Bildung entlang von Zwillingsgrenzen.

Bei der Beurteilung der Diffusionsvorgänge ist weiterhin die Richtungsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei nichtkubischen Phasen zu berücksichtigen. Damit ließe sich eine Erklärung dafür finden, daß bereits vorhandene Primärgraphitlamellen sehr häufig Ausgangspunkt der U_2C_3 -Bildung sind. In einer Reihe von Fällen konnte aber auch das Gegenteil beobachtet werden: von einer Seite der Lamelle wächst ein U_2C_3 -Bereich, auf der anderen Seite bleibt dagegen die Umwandlung aus. Möglicherweise liegt hier die Begründung in der unterschiedlichen UC_2 -Orientierung relativ zur Graphitlamelle.

In diesem Zusammenhang ist ferner die erschwerte Anlagerung sekundär ausgeschiedenen Graphits an die (0001)-Ebene des primären Graphits zu beachten.

Gemeinsam mit der Fragestellung nach dem Diffusionsmechanismus ist auch der Stickstoffeinfluß im UC_2 zu sehen, durch den die U_2C_3 -Bildung unterdrückt wird. Über eine fehlende Stickstofflöslichkeit im U_2C_3 wurde in der Literatur bereits berichtet. Da anzunehmen ist, daß der Stickstoff im UC_2 an den Stellen der C-C-Paare eingebaut ist, kann dadurch einerseits der Mechanismus der Gitterumwandlung der Metallatome behindert sein, andererseits kann das Diffusionsvermögen des Stickstoffs im UC_2 so gering sein, daß eine Stickstoffbarriere vor der Phasengrenzfläche auf der Matrixseite eine Ausbreitung des U_2C_3 verhindert. Eine Modellvorstellung zur Diffusion des Stick-

stoffs im UC_2 ist von LINDEMER und LEITNAKER (75) entwickelt worden. Die Autoren unterschieden dabei zwischen Grenzflächen- und Diffusionsmechanismen. Aus der Vielzahl der diskutierten möglichen Fälle, die die Reaktion entscheidend beeinflussen können, ergibt sich eine Grenzflächenreaktion als der wahrscheinlichste: der im $U(C,N)_2$ in fester Lösung befindliche Stickstoff bildet mit benachbartem UC_2 ein Dicarbonitrid, wobei Kohlenstoff in Lösung geht. Der Abtransport dieses Kohlenstoffs ist dann der zweite, diffusionskontrollierte Teilschritt der Reaktion. Der erste Teilschritt bestimmt jedoch den Gesamtablauf.

Überträgt man diese Vorstellung auf die U_2C_3 -Bildung im stickstoffkontaminierten UC_2 und geht man ferner von dem fehlenden Lösungsvermögen des U_2C_3 für Stickstoff aus, so müßte vor der Phasengrenzfläche permanent eine der oben zitierten entsprechende Reaktion ablaufen. Das hinsichtlich seines Stickstoffgehaltes "höhere" Dicarbonitrid reagiert mit dem "niederen" und tauscht in diesem Kohlenstoff gegen Stickstoff aus. Aus der Tatsache, daß der erhöhte Stickstoffgehalt die U_2C_3 -Bildung unterdrückt, muß geschlossen werden, daß die freie Reaktionsenthalpie der Dicarbid-Zerfallsreaktion zur Initiierung dieser Grenzflächenreaktion nicht ausreicht.

5. Zusammenstellung der Ergebnisse und vergleichende Diskussion
mit den Aussagen der Literatur

Im folgenden werden die Ergebnisse und Beobachtungen der eigenen Untersuchungen der besseren Übersicht wegen in tabellarischer Form zusammengestellt, wobei eine Einteilung nach Arbeitsschwerpunkten vorgenommen wurde. Die Zahlen in den Klammern sind Verweisungen auf die entsprechenden Abschnitte der Arbeit.

Zur Experimentiertechnik

- | | |
|--|--|
| 1. Lichtbogenschmelzen von UC_2 :
(3.1.2.2) | Die Kohlenstoffaufnahme der Schmelze infolge des Abbrandes der Graphitelektrode ist nicht reproduzierbar. |
| 2. Stickstoffkontamination:
(3.1.2.3) | Schmelzen unter 350 Torr N_2 -Partialdruck liefert etwa 2000 ppm N_2 im UC_2 |
| 3. Quantitative Bestimmung des U_2C_3 -Phasenanteils:
(3.5.3) | Röntgendiffraktometrisch; eine Eichkurve, bezogen auf den UC_2 -Phasenanteil, wurde aufgestellt. |
| 4. Hochtemperatur-Mikroskopie:
(3.2 und 4.1.3) | Sauerstoffaufnahme des UC_2 führt zur Bildung einer dichten UO_2 -Schicht.
Direkte Beobachtung der U_2C_3 -Bildung nicht möglich. |

Zum UC_2 -Ausgangsmaterial

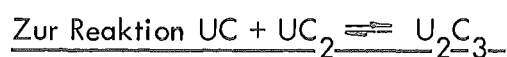
- | | |
|---|---|
| 5. Graphitausscheidungen im überstöchiometrischen UC_2 :
(4.1.5) | Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze bestimmt, ob der C-Überschuß als lamellarer oder globularer Primär-Graphit ausgeschieden wird. |
| 6. Stickstoff im UC_2 :
(4.3.3) | Bei stickstoffkontaminiertem UC_2 wurde vermehrte Zwillingsbildung beobachtet. |



- | | | |
|-----|---|--|
| 7. | Grenztemperatur:
(4.1.2) | (1510 \pm 10) °C |
| 8. | Umwandlungsgeschwindigkeit:
(4.2.4) | Maximal im Temperaturbereich
1300 ... 1400 °C. |
| 9. | Voraussetzungen für die Um-
wandlung:
(4.1.4) | Zustand erhöhter mechanischer Energie
z.B. nach Schlag oder Zerkleinerung. |
| 10. | Einfluß mechanischer Energie:
(4.2.3) | Initiierung bzw. Beschleunigung der
Umwandlung. |
| 11. | Einfluß einer Homogenisierung:
(4.1.4) | Umwandlung wird unterdrückt, wenn eine
Glühung bei 1900 °C vorausgegangen ist. |
| 12. | Einfluß von gelöstem Stickstoff:
(4.3.3) | Umwandlung wird unterdrückt, wenn das
UC ₂ mehr als 700 ppm N ₂ enthält. |
| 13. | Einfluß von gelöstem Sauerstoff:
(4.3.2) | Signifikanz nicht festgestellt, vermutlich
jedoch hemmend (Randzonenproblem!). |
| 14. | Einfluß einer Neutronenbe-
strahlung:
(4.3.1) | Starke Vermutung, daß bei Brennstofftem-
peraturen um 1300 °C im UC ₂ -Kern von
coated particles eine Umwandlung ausge-
löst wird. |
| 15. | Einfluß der Primärgraphit aus-
scheidungen:
(4.1.5) | Lamellar-Graphit initiiert die Umwandlung,
jedoch abhängig von Orientierung des an-
grenzenden UC ₂ -Kornes. Keine Umwandlung,
wenn Globular-Graphit vorliegt. |



- | | | |
|-----|-----------------------------------|--|
| 16. | Existenz der Reaktion:
(4.1.7) | Dicarbidzerfall zu UC und C in sehr ge-
ringem Umfang bei Abkühlung von UC ₂
aus Löslichkeitsgründen. Als Umwandlung-
reaktion nicht beobachtet. |
|-----|-----------------------------------|--|



- | | |
|---|---|
| 17. Grenztemperatur:
(4.4.1) | Oberhalb 1650°C; bei 1650°C befinden sich zwei Phasen (U_2C_3 , UC_2) im Gleichgewicht. |
| 18. Voraussetzungen für die Umwandlung: | wurden nicht festgestellt. Eine wiederholte Reversion ist nicht behindert. |
| 19. Einfluß einer Homogenisierung:
(4.4.1) | Ohne entscheidenden Einfluß. |
| 20. Einfluß von gelöstem Stickstoff:
(4.4.2) | 800 ppm Stickstoff hemmen die Umwandlung, unterdrücken sie jedoch nicht. |
| 21. Umwandlungsgeschwindigkeit:
(4.4.3) | Bei überstöchiometrischem UC rasche Umwandlung im Bereich 1400 ... 1500°C. |
| 22. Geometrieeinfluß:
(4.4.1) | Risse im Probenmaterial fördern die Umwandlung im Bereich $UC_{1,5}$... UC_2 . Graphiteinlagerung in Rissen. |

In einer Retrospektive der bei den Experimenten bestimmten Einflußgrößen und der widersprüchlichen Aussagen der verschiedenen Arbeiten zum Dicarbidzerfall kann gesagt werden, daß letztlich jeder der Autoren mit seiner Feststellung im Recht ist. Bei dieser Beurteilung sind allerdings die bei den einzelnen Arbeiten angegebenen Versuchs- und Umwandlungsbedingungen zu berücksichtigen.

Alle Autoren, die diffraktometrisch oder anderweitig mit Pulver gearbeitet haben (34, 26, 27) geben die Existenz der Zerfallsreaktion an. WILSON (19), der zwar ebenfalls diffraktometrisch gearbeitet hat, seine Proben nach dem Einpressen in die Kapillaren jedoch homogenisierend glühte, konnte diese Reaktion dagegen nicht beobachten.

Die Feststellung von NICKEL und SAEGER (32) über die bevorzugte Keimbildung an Rissen wurde bestätigt. Die Angaben über den kontrollierenden Einfluß des Sauerstoffgehaltes von HENNEY, LIVEY und HILL (29) sind kritisch zu bewerten, da die Autoren ihre Aussage aus Versuchen herleiten, die bei 1500°C durchgeführt wurden. Diese Temperatur stellt jedoch, wie die eigenen Untersuchungen zeigten, die Stabilitätsgrenze für das U_2C_3 in Anwesenheit von Kohlenstoff dar. SEARS und

FERRIS (33) führten ihre Glühungen ebenfalls bei Temperaturen durch, in denen die U_2C_3 -Bildung extrem langsam abläuft und konnten daher keine Umwandlung feststellen. Zu erwähnen ist, daß das Probenmaterial dieser Autoren 0,2 Gew.-% Wolfram infolge Elektrodenabbrandes enthielt.

6. Zusammenfassung

Für den Betrieb von gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren mit dicarbidischem Partikel-Brennstoff ist die Frage nach der Phasenstabilität von Interesse. Ausgehend von den sehr unterschiedlichen Literaturangaben über den Dicarbidzerfall zu $U_2C_3 + C$ wurde in einer Reihe von Versuchen diese Zerfallsreaktion nachgewiesen, jedoch gleichzeitig einige reaktionshemmende bzw. -beschleunigende Einflußfaktoren festgestellt. Die Beschleunigung des Dicarbidzerfalles infolge zugeführter mechanischer Energie wurde anhand kinetischer Untersuchungen an UC_2 -Granulaten studiert. Ein semiquantitativer Zusammenhang zwischen der beim Zerkleinern zugeführten Oberflächenbildungsarbeit und der experimentellen Aktivierungsenergie wurde erarbeitet.

Eine U_2C_3 -Bildung bei der Wärmebehandlung (um $1400^\circ C$) von bestrahlten coated particles wurde beobachtet. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, dicarbidischen Kernbrennstoff zu stabilisieren.

Als wesentlichster Stabilisierungsfaktor wurde eine Kontamination des UC_2 mit etwa 1500 ppm gelöstem Stickstoff ermittelt.

Über vergleichende Untersuchungen von charakteristischen Erscheinungen im UC_2 und über die U_2C_3 -Bildung nach der synthetischen Reaktion im überstöchiometrischen Monocarbid wird berichtet, wobei ein die Reaktion unterdrückender Einfluß des Stickstoffs nicht festgestellt wurde.

Abschließend wird der U_2C_3 -Bildungsmechanismus anhand gittergeometrischer Beziehungen und der Diffusionseinfluß diskutiert.

7. Literaturzusammenstellung

1. Büker, H., Naturwiss. 56 (1969), 112
2. Moissan, H., Ann. Chim. Phys. 9 (1896), 302
3. Lebeau, P., Compt. Rend. 152 (1911), 955
4. Litz, L.M., A.B. Garrett and F.C. Croxton,
J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1718
5. Rundle, R.E., N.C. Baenzinger, A.S. Wilson and R.A.M. McDonald
J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 99
6. Wilhelm, H.A., P. Chiotti, I.A. Snow and I.A. Daane,
J. Chem. Soc., Suppl. Issue Nr. 2 (1949), 318
7. Katz, J.J. and E. Rabinowitsch
The Chemistry of Uranium, 1951, New York
8. Mallett, H.W., A.F. Gerds and D.S. Vaughan,
J. Electrochem. Soc. 89 (1951), 505
9. Hägg, G., Z. physikal. Chemie (B), 12 (1931), 42
10. Mallett, M.W. A.F. Gerds and H.R. Nelson
J. Electrochem. Soc. 99 (1952), 197
11. Accary, A., J. of Nucl. Mat. 8 (1963), 281
12. Leitnaker, J.M., and T.G. Godfrey
J. of Nucl. Mat. 21 (1967), 175
13. Storms, E.K., The Refractory Carbides, 1967, New York
14. Storms, E.K., LA-DC-9724 (1968)
15. Katsura, K.M., JÜL-594-RW (1969) und Diss. TH Aachen
16. Austin, A.E., Acta Cryst. 12 (1959), 159
17. Zachariasen, W.H., Acta Cryst. 5 (1952), 17
18. Lindemer, T.B., and J.M. Leitnaker, ORNL-4350 (1968)
19. Wilson, W.B., J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960), 77
20. Bredig, M.A., J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960), 493
21. Bowman, A.L., G.P. Arnold, W.G. Witteman, T.C. Wallace and
N.G. Nereson,
LA-DC-7759 (1966)
22. Eliot, N. and J. Hastings, Acta Cryst. 14 (1961), 1018
23. Sequeira, A., Acta Cryst. 18 (1965), 291
24. Chubb, W. and W.M. Phillips,
Trans. Am. Soc. Metals 53 (1961), 465

25. Rudy, E. und F. Benesovsky, *Monatsh. Chemie* 94 (1963), 204
26. Imoto, S., T. Sano, Y. Takada, K. Yamamoto, K. Watanabe, T. Isoda and H. Uchikoshi,
Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1, 1964, London
27. Leitmaker, J.M. and W.G. Witteman,
J. of Chem. Phys. 36 (1962), 1445
28. Chubb, W. and R.F. Dickerson
Am. Ceram. Soc. Bull. 41 (1962), 564
29. Henney, J., D.T. Livey and N.A. Hill, AERE-R-4176 (1963)
30. Anselin, T., G. Dean, R. Lorenzelli and R. Pascard,
Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1, 1964 London
31. Norreys, J.J., M.J. Wheeler and E. Gillam, ebenda
32. Nickel, H. und H. Saeger, *J. of Nucl. Mat.* 28 (1968), 93
33. Sears, M.B. and L.M. Ferris, *J. of Nucl. Mat.* 32 (1969), 101
34. Henney, J. and J.W.S. Jones, AERE-R-4992 (1965)
35. Laugier, J. et P.L. Blum, *Compt. Rend.* 270 (1970), 1358
36. Inanc, Ö., JÜL-516-RW (1968) und Diss. TH Aachen
37. Naoumidis, A., JÜL-472-RW (1967) und Diss. TH Aachen
38. Pluchery, M., J. Pelissier, M. Watanabe et N. Takahashi,
CEA-CONF-1085 (1968)
39. Delle, W. und G. Pott, *Int. Ber. THTR/AN/809/2.04* (1969)
40. Reichert Optische Werke Ag, Wien, Firmenschrift (1961)
41. Rottmann, J., Privatmitteilung
42. Naoumidis, A., H. Nickel, J. Rottmann und H.J. Stöcker,
Z. Anal. Chemie 226 (1967), 175
43. Rottmann, J. und H. Nickel, *Z. Anal. Chemie* 247 (1969), 208
44. Nickel, H., J. Rottmann, H.J. Stöcker und A. Köster-Pflugmacher,
Z. Anal. Chemie 209 (1965), 226
45. Rottmann, J., JÜL-517-RW (1968), und Diss. TH Aachen
46. Proksch, E., H. Bruneder und V. Granzer,
J. of Chromatogr. Science, Jan. 1969
47. Atoda, T., I. Higashi, Y. Takahashi, Y. Sasa and M. Kobayashi,
Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 55 (1961), 217
48. Conti, R., C.J. Toussaint and G. Vos,
Anal. Chim. Acta 41 (1968), 83
49. Rand, M.H. and O. Kubaschewski,
The Thermochemical Properties of Uranium Compounds. 1963 Edingburgh/London

50. Oberhoffer, P., Metallurgie 6 (1909), 554
51. Gabler, F. und W. Wurz, Metall 13 (1959), 819
52. Mitsche, R., F. Gabler und W. Wurz, Aluminium 37 (1961), 653
53. Mitsche, R. und F. Jeglitsch, Radex-Rundschau 2 (1963), 405
54. Kulmborg, A. und K. Swoboda, Arch. Eisenhüttenw. 37 (1966), 173
55. Mitsche, R., F. Jeglitsch und F. Gabler, Berg- und Hüttenmänn.
Monatsh. Montanist. Hochsch. Leoben. 109 (1964), 110
56. Jonas, J.J. and J.P. Immarigeon, Z. Metallkunde 60 (1969), 227
57. Reinders, E. Diss. TH Aachen 1961
58. Priemer, J., Fortschr.-Ber. VDI-Z., Reihe 3, Nr. 8 (1965)
59. Hildinger, P., Aufbereitungstechn. 9 (1968), 431
60. Hildinger, P., Chem.-Ing.-Techn. 41 (1969), 278
61. Kochendörfer, A., Arch. Eisenhüttenw. 25 (1954), 351
62. Rumpf, H., in Symposium Zerkleinern, 1962 Weinheim
63. Smekal, A., in Rumpf, H., Chemie-Ing.-Techn. 37 (1956), 187
64. Kiesskalt, S., Verfahrenstechnik, 1958 München
65. Batel, W., Korngrößenmeßtechnik, 1960 Berlin
66. Ullrich, H., Mechanische Verfahrenstechnik, 1967 Berlin
67. Mortimer, D.A. and M. Nicholas, AERE-M 2247
68. Hodkin, E.N., M.G. Nicholas and D.M. Poole
J. of Nucl. Mat. 25 (1968), 284
69. Kochendörfer, A., Materialprüfung 3 (1961), 266
70. Eyre, B.L. and M.J. Sole, J. of Nucl. Mat. 18 (1966), 314
71. Clough, D.J., ANS-Meeting, Karlsruhe, Sept. 1970
72. Childs, B.G., J.C. Ruckman and K. Buxton, Carbides in Nuclear Energy,
vol. 2, 1964 London
73. Sayers, J.B., K.S.B. Rose, J.H. Coobs, G.P. Hauser and C. Vivante
ebenda
74. Austin, A.E. and A.F. Gerds, BMI-1272 (1958)
75. in: Patriarca, P. and J.L. Scott, ORNL-4420 (1969)
76. Lux, B., W. Kurz und M. Grages,
Prakt. Metallographie 6 (1969), 464
77. Chang, R., Acta Cryst. 14 (1961), 1097
78. Gillam, E., Acta Cryst. 15 (1962), 1183
79. Struct. Rep. 15 (1951), 39

80. Bowman, A.L., G.P. Arnold, W.G. Witteman and T.C. Wallace,
J. of Nucl. Mat. 19 (1966), 111
81. Struct. Rep. 16 (1952), 49
82. Wallace, T.C., W.G. Witteman, C.L. Radosevich and M.G. Bowman
LA-DC-8840 (1968)

Herr Priv.-Doz. Dr. H. Nickel hat diese Arbeit angeregt. Ich bin ihm und Herrn Dr. A. Naoumidis für die zu jeder Zeit hilfreiche Betreuung der Arbeit, für die wertvollen Ratschläge und fördernden Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Die Herren Dr. J. Rottmann und Dipl.-Ing. M. Martens unterstützten mich bei der Bearbeitung von Teilproblemen. Herr H. Hoven und Frau M. Kilpert besorgten die umfangreichen metallographischen Arbeiten mit großer Sorgfalt, und die Herren A. Schirbach, R. Briefs und K. Lesten sowie Frl. B. Wichmann leisteten tatkräftig Hilfe bei den experimentellen Untersuchungen. Ihnen allen danke ich sehr herzlich.

